

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO UTILIZANDO RESÍDUOS DE
ROCHAS ORNAMENTAIS PROVENIENTES DO TEAR DE FIO DIAMANTADO**

TIAGO MARVILA GOMES

ALEGRE – ES

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO UTILIZANDO RESÍDUOS DE
ROCHAS ORNAMENTAIS PROVENIENTES DO TEAR DE FIO DIAMANTADO**

TIAGO MARVILA GOMES

ALEGRE - ES

2017

TIAGO MARVILA GOMES

**PRODUÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO UTILIZANDO RESÍDUOS DE
ROCHAS ORNAMENTAIS PROVENIENTES DO TEAR DE FIO DIAMANTADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Mirna Aparecida Neves

ALEGRE - ES

Julho de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

G633p Gomes, Tiago Marvila, 1992-
Produção de cerâmica de revestimento utilizando resíduos de rochas ornamentais provenientes do tear de fio diamantado / Tiago Marvila Gomes. – 2017.
83 f. : il.

Orientador: Simone Pereira Taguchi Borges.

Coorientador: Mirna Aparecida Neves.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Rochas ornamentais. 2. Resíduos. 3. Cerâmica – Indústria. I. Borges, Simone Pereira Taguchi. II. Neves, Mirna Aparecida. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

PRODUÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO UTILIZANDO RESÍDUOS DE
ROCHAS ORNAMENTAIS PROVENIENTES DO TEAR DE FIO DIAMANTADO

TIAGO MARVILA GOMES

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química do
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias
da Universidade Federal do Espírito Santo,
como parte das exigências para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Química.

Examinada em 25 de Julho de 2017.



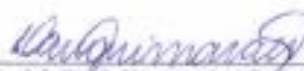
Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof.^a Dr.^a Mirna Aparecida Neves
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Luiz Antônio Borges Junior
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof.^a Dr.^a Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo

ALEGRE, ES

DEDICATÓRIA

Dedico a minha querida mãe pelo exemplo, carinho e amor incondicional e motivador.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Aquele que permitiu tudo isso na minha vida, não somente nestes anos como acadêmico, mas que em todos os momentos me proporcionou saúde e ânimo para continuar a caminhada.

Agradeço à minha família, por me apoiarem de forma incondicional em todos os momentos. Em especial, à minha mãe Regina, heroína, que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis e por acreditar que eu iria conseguir, mesmo quando até eu não acreditava. A minha irmã Ester, por ser tão carinhosa, alegre e *brother* em todos os momentos. E à Karol, minha namorada, pelo carinho, incentivo e paciência.

À Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges, minha orientadora, e à Prof.^a Dr.^a Mirna Aparecida Neves, minha coorientadora, pelo apoio, paciência e suporte imprescindíveis para o sucesso deste trabalho. Também agradeço ao Prof. Dr. Luiz Luiz Antônio Borges Júnior, por estar sempre ajudando nos bastidores e a Prof.^a Dr.^a Damaris Guimarães por fazer parte da banca, ajudando a melhorar este trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos, Aurelino, Cristiano e Luiz Felipe companheiros de República e irmãos na amizade, que fizeram parte da minha formação e que com certeza vão continuar presentes em minha vida.

A todos da minha turma de graduação e pós-graduação, em especial Julmar, Larissa, Heitor, Marcos Giro, Marcos Mota, Ludmila, Débora, Frâncielli, Jeniffer, Cândida, Érica, Romário, Romero, Carol, Hiago, Rayani e Luciana. Que fizeram parte significativamente da minha vida e sempre me ajudaram, sem medir esforços.

Aos meus amigos da Igreja Adventista de Alegre, em especial Guto, Patrick, Geiciane, Mariana, Thaís, Amanda, Tharcia e Djeison.

À Universidade Federal do Espírito Santo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

GOMES, Tiago Marvila. **Produção de cerâmica de revestimento utilizando resíduos de rochas ornamentais provenientes do tear de fio diamantado**. 2017. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges. Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Mirna Aparecida Neves.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de rochas ornamentais. Junto às vantagens econômicas trazidas pelo setor, há também a geração de significativa quantidade de resíduos sólidos finos. A composição destes resíduos indica a possibilidade de seu aproveitamento em distintas aplicações, como, por exemplo, na fabricação de cerâmicas. O objetivo deste trabalho foi testar o aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais proveniente do tear de fio diamantado para produção de cerâmica de revestimento. Foram preparadas misturas contendo 40%, 50% e 60% de resíduo para produção de cerâmica de base, as quais foram caracterizadas quanto às fases cristalinas, distribuição granulométrica e à plasticidade. Posteriormente, foram sinterizadas a 1100°C e analisadas quanto à densidade real e aparente, retração linear e absorção de água. Também foram preparadas composições de vidrados contendo 40, 45 e 50% de resíduo. Com esses vidrados e bases cerâmicas foram confeccionadas cerâmicas de revestimento, que foram analisadas visualmente quanto à aderência e ao ataque químico. Foram realizados ensaios de molhabilidade dos vidrados nas cerâmicas de base pelo método da Gota Séssil, que envolve a fusão de corpos de prova de 3 mm x 3 mm x 3 mm de vidro sobre placas de 30 mm x 30 mm x 5 mm de cerâmica vermelha sinterizadas. O ângulo de contato foi medido durante a fusão do vidro e os resultados foram analisados utilizando análise fatorial 2². Os resultados indicam que as composições estudadas apresentam potencial para aplicação industrial, apresentando valores de absorção de água próximos de 10%, ângulos de contato inferiores a 45° e uma boa aderência do vidro na cerâmica de base.

Palavras-chave: Resíduo, rochas ornamentais, cerâmica, vidro.

ABSTRACT

GOMES, Tiago Marvila. **Ceramic coating production using dimension stone waste from diamond wire loom**. 2017. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges. Co-adviser: Prof.^a Dr.^a Mirna Aparecida Neves.

Brazil is one of the largest producers of dimension stones in the world. Besides the economic advantages brought by the sector, there is also the generation of significant amount of fine solid wastes. The composition of these wastes shows the possibility of using them in several products, such as in manufacture of ceramic coating. The aim of this work was to use dimension stone waste from the diamond wire loom for production of ceramic coating. Compositions were prepared containing 40%, 50% and 60% of waste in the ceramic base, which were characterized regarding to the crystalline phase, particle size distribution and plasticity. Ceramic plates were sintered at 1100 °C and analyzed concerning to density, linear shrinkage and water absorption. Glazes were prepared with 40, 45 e 50 % of waste. Using these glazes and the base ceramic, ceramic coating were prepared and analyzed visually regarding to adhesiveness and chemical attack. Wettability test was carried out using the Sessile Drop method, that evolve the fusion of glazed proof bodies with 3 mm x 3 mm x 3 mm on sintered red ceramic with 30 mm x 30 mm x 5 mm. The contact angle was measured during fusion of the glazed material and the results were treated through factorial 2² analysis. The results indicate that the studied compositions have potential for industrial applications, presenting water absorption values close to 10%, contact angles - of the glaze in the base ceramic - smaller than 45° and a good adherence of the ceramic coating.

Keywords: Waste, dimension stone, ceramic and glazes.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Tear de fio diamantado, tear de lâminas metálicas, os fios diamantados e as lâminas. Fonte: REIS (2008), modificado pelo autor.	15
Figura 2 - Representação da geração de resíduo do processamento de rochas ornamentais, considerando tear de laminas metálicas e tear de fio diamantado. Fonte: próprio autor.	17
Figura 3 - Deposição de resíduos da fase de a) extração, b) corte e beneficiamento. Fonte: OLIVEIRA, T, (2008), modificado pelo autor.	17
Figura 4 - Ilustração do processo produtivo de cerâmica de revestimento. Fonte: FONSECA (2000), modificado pelo autor.....	21
Figura 5 - Cortina de esmalte semicircular gerada com uma campana convencional e seu esquema de funcionamento. Fonte: BOIX et al., 2013, modificado pelo autor.	26
Figura 6 - Representação geométrica do plano. Fonte: próprio autor.	31
Figura 7 - Fluxograma esquemático da metodologia. Fonte: próprio autor.	34
Figura 8 - Placas conformadas com a mistura AR60.	35
Figura 9 - Rampas de aquecimento e as isotermas utilizadas durante a sinterização. Fonte: próprio autor.	36
Figura 10 - Aparelho de Casagrande utilizado para o ensaio de plasticidade (Fonte: Santos e Gomes, 2014).	38
Figura 11 - Vidrado conformado sobre o substrato de cerâmica vermelha. Fonte: próprio autor.	43
Figura 12 – Relação entre temperatura e tempo durante o ensaio de molhabilidade (linha tracejada indica a isoterma utilizada nos experimentos em função do tempo). Fonte: próprio autor.....	43
Figura 13 - Aparato experimental do ensaio de molhabilidade. Fonte: Bigheti, et al., (2014) p.1621, modificado pelo autor.	44
Figura 14 - Interface da ferramenta <i>Angle Tool</i> do programa <i>Image J</i> . Fonte: próprio autor.	44
Figura 15 - Representação geométrica no plano cartesiano do planejamento experimental utilizado para as diferentes composições de cerâmica com vidrado. Fonte: próprio autor.....	47
Figura 16 - Aparato experimental para teste de resistência ao ataque químico. Fonte: próprio autor.	51

Figura 17 - Difratoograma de raios X do resíduo e das composições AR40 e AR60.	53
Figura 18 - Distribuição de tamanho de partícula da argila e do resíduo.	54
Figura 19 - Valores de Limites de Atterberg e Índices de Plasticidade das misturas.	56
Figura 20 - Gráfico semilogarítmico para determinação do Limite de Liquidez para a mistura AR40.	56
Figura 21 - Retração linear das placas cerâmicas devido à sinterização.	58
Figura 22 - Densidade relativa e absorção de água das composições AR40, AR50 e AR60.	59
Figura 23 - Difratoograma da cerâmica de base (AR40) sinterizada.	61
Figura 24 - Imagens da evolução do formato da gota de vidro sobre uma placa de cerâmica vermelha durante o ensaio de molhabilidade para a amostra CR1.	62
Figura 25 - Variação do ângulo de contato em função da temperatura para as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e Ponto Central em função da temperatura.	63
Figura 26 – Variação de ângulo de contato dos vidrados V1, V2 e V3 sobre uma cerâmica vermelha AR50 em função do tempo, na temperatura de 1000°C.	68
Figura 27 - Comparação visual da superfície das cerâmicas de revestimento.	70
Figura 28 - Aspecto visual da cerâmica composta por V1 e AR40.	71
Figura 29 - Cavidades formadas após sinterização.	71

LISTAS DE SIGLAS

FRX	Fluorescência de Raios X
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SSc ₁	Soma dos quadrados da variável c_1
SSc ₂	Soma dos quadrados da variável c_2
SSc _{1c2}	Soma dos quadrados das variáveis c_1 c_2
SScur	Soma dos quadrados da curvatura
SSe	Soma dos quadrados do erro
SSt	Soma dos quadrados totais
GL	Graus de liberdade
MSc ₁	Média da soma da variável c_1
MSc ₂	Média da soma da variável c_2
MSc _{1c2}	Média da soma das variáveis c_1c_2
MScur	Média da soma da curvature
MSe	Média da soma do erro
SSR	Soma dos quadrados da regressão
SSr	Soma dos quadrados do resíduo
SSfj	Soma dos quadrados da falta de ajuste
SSe	Soma dos quadrados do erro
SSt	Soma dos quadrados totais
MSR	Média da soma da regressão
MSr	Média da soma do resíduo
MSfj	Média da soma da falta de ajuste
MSe	Média da soma do erro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	As rochas ornamentais	14
3.2	Cerâmicas de revestimento	20
3.3	Molhabilidade	28
3.4	Planejamento fatorial	30
3.5	Motivação do tema	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	Materiais	33
4.2	Métodos.....	33
4.2.1	Produção das cerâmicas de base	34
4.2.2	Caracterização das misturas e bases cerâmicas	36
4.2.3	Preparação dos vidrados.....	41
4.2.4	Molhabilidade	42
4.2.5	Produção e caracterização das cerâmicas de revestimento	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Caracterização da cerâmica de base	53
5.2	Molhabilidade	61
5.3	Análises das cerâmicas de revestimento	69
6	CONCLUSÃO.....	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca mundialmente no setor industrial de rochas ornamentais. No primeiro bimestre de 2016, as exportações brasileiras de rochas ornamentais somaram USD 144,69 milhões e 305.182,14 toneladas, com uma variação positiva de 10,84% frente ao mesmo período de 2015, mostrando sua importância para a economia do país mesmo em períodos de recessão econômica. Este importante setor tem crescido constantemente ao longo dos anos e apresenta grande perspectiva de crescimentos futuros.

As rochas são o quinto maior produto de base mineral exportado pelo Brasil, atrás apenas do minério de ferro, minério de cobre, ouro e ferro-nióbio. Estima-se que a capacidade de produção nacional ultrapasse 50 milhões de m² por ano. Dados indicam que são mais de 1.500 pedreiras ativas, 10 mil empresas e 120 mil empregos diretos (VITÓRIA STONE FAIR, 2016).

Os mármore e os granitos representam cerca de 85% do volume de exportação e dos valores arrecadados. O estado do Espírito Santo é responsável por 80% do mercado nacional e por 78% das exportações, no qual são extraídos mais de 800 mil m³ de rochas. Mais de 90% dos investimentos do parque industrial brasileiro do setor estão sendo feitos no Espírito Santo. Assim, o estado consolida-se como o principal produtor de rochas do país (CACHOEIRO STONE FAIR, 2014).

O município de Cachoeiro de Itapemirim, situado no sul do Espírito Santo, é o principal produtor de rochas no estado, apresentando a maior reserva de mármore e o maior parque industrial de rochas ornamentais do país. Em consequência, o setor de rochas ornamentais gera emprego e renda para mais de 130 mil capixabas (20 mil postos diretos de trabalho e 110 mil indiretos). Estima-se cerca de 900 teares em operação no Espírito Santo, o que representa 57% dos teares instalados no Brasil, a maioria deles em Cachoeiro do Itapemirim (VITÓRIA STONE FAIR, 2014).

Paralelamente ao crescimento deste setor, cresce também o volume de resíduos sólidos finos provenientes dos processos de extração, desdobramento e beneficiamento. Na maioria das vezes, esses resíduos não possuem direcionamento adequado, sendo armazenados em aterros ou depositados em lagos e rios, causando danos ambientais (SANTOS, 2014).

Com o passar dos anos vem crescendo cada vez mais a preocupação com questões ambientais. Os seres humanos passaram a perceber que a preservação do meio

ambiente é a preservação da própria espécie humana, tornando cada vez mais importante a análise do que se produz para a natureza e para o meio ambiente.

Sendo assim, nos últimos anos intensificou-se o interesse pelo reaproveitamento de resíduos de rochas ornamentais devido ao aumento da fiscalização e maior preocupação com o meio ambiente. Foram desenvolvidos trabalhos de pesquisas em diversas áreas com o objetivo de encontrar as melhores opções para reutilização adequada de tal resíduo (BARRETO NETO; MELO, 2013; TAGUCHI *et al.*, 2014; COLLETI *et al.*, 2015; REIS *et al.*, 2015).

Outro setor que tem destaque no mercado nacional é o de cerâmica de revestimento. Este setor conta com 93 empresas no país, com maior concentração na região Sul e Sudeste e em expansão na região Nordeste. No ano de 2015, foi registrada uma produção de 1.106 milhões de m², que vem crescendo constantemente. Em fevereiro de 2016, embora o setor de material de construção tenha se mostrado estagnado em relação ao mesmo período do ano anterior, os dados indicaram crescimento nas vendas de produtos de revestimento cerâmico em detrimento aos demais produtos da construção civil, confirmando sua importância (ANFACER, 2016).

Estes dois setores (rochas ornamentais e revestimento cerâmico) podem se associar no reaproveitamento de resíduos sólidos, pois apresentam grande potencial para este fim. Os resíduos de rochas ornamentais são compostos majoritariamente por aluminossilicatos hidratados, que fornecem óxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e óxidos alcalinos (K₂O, Na₂O). A massa da base cerâmica tende a enriquecer-se de feldspatos, que são importantes na sinterização das peças e promovem características importantes ao material (TAGUCHI *et al.*, 2014). Quanto ao vidrado, a concentração de cada óxido no material vítreo tem a capacidade de influenciar nas características do líquido fundido e/ou na massa resfriada, tais como temperatura de fusão, viscosidade e formação de gases. No revestimento cerâmico, esses óxidos influenciarão na resistência química, coloração, dureza e brilho das peças (TAGUCHI *et al.*, 2012).

Neste trabalho foi avaliado o uso de resíduos de rochas ornamentais para produção de cerâmica de revestimento, apresentando um estudo dificilmente encontrado na literatura.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o uso de resíduos de rochas ornamentais para produção de cerâmica de revestimento. Para tal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a influência da concentração de resíduo na massa do corpo cerâmico por meio de caracterizações das propriedades físicas destacadas na literatura para se obter blocos cerâmicos compactos e similares aos comerciais.
- Estudar a influência da concentração de resíduo no vidrado que será usado no revestimento da peça por meio de análise das cerâmicas de revestimento produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 As rochas ornamentais

As rochas são materiais sólidos resultantes de processos geológicos naturais que podem ser formadas por apenas um único mineral ou por diferentes minerais agregados. Os minerais são substâncias sólidas, inorgânicas, que também são formadas por processos naturais e apresentam variações na composição e na estrutura atômica (CAVINATO, 1998).

Rochas e minerais são componentes básicos essenciais ao solo e são encontrados em cerca de 3.000 formas diferentes, sendo caracterizados por beleza, raridade ou função estrutural (CAVINATO, 1998).

As rochas ornamentais são definidas como um material pétreo natural utilizado em revestimento interno e externo, estrutura, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliária e arte funerária. Ao passar por um processo de beneficiamento para utilização em superfícies, pisos e paredes, essas rochas ornamentais são definidas como rochas de revestimento (NBR 15012 - ABNT, 2013).

No cenário brasileiro, as rochas ornamentais mais comuns são os mármore, granito, quartzito, pedra-sabão, arenito e ardósia. Com maior importância comercial, as que apresentam maior destaque são os mármore e os granito (ABIROCHAS, 2016).

Os mármore apresentam composição tipicamente carbonática, formadas basicamente por minerais como calcita (CaCO_3). Já os granito são silicáticas, majoritariamente formadas por silício, na forma de quartzo, e feldspato (CAVINATO, 1998).

3.1.1 O processamento de rochas ornamentais

O processamento de rochas ornamentais é dividido basicamente em duas etapas: lavra e beneficiamento.

A lavra ou extração é a etapa de retirada do material rochoso da jazida, tendo como produto blocos retangulares de dimensões variadas e que objetivam ao máximo o melhor aproveitamento do mesmo.

O beneficiamento é a etapa de transformação dos blocos em produtos prontos para o comércio e se divide em desdobramento, levigamento, resinagem, polimento e recorte.

O desdobramento é o processo de corte, em que os blocos são transformados em chapas de espessura entre 20 e 30 mm. Nesse procedimento, pode-se utilizar basicamente dois tipos de equipamentos, o tear de lâminas metálicas e o tear de fio diamantado (Figura 1) (REIS, 2008; CAMPOS *et al.*, 2014).



Figura 1 - Tear de fio diamantado, tear de lâminas metálicas, os fios diamantados e as lâminas. Fonte: REIS (2008), modificado pelo autor.

Embora venha sendo gradativamente substituído pelo tear de fios diamantados, o tear de lâminas metálicas ainda é o mais empregado nas indústrias no estado do Espírito Santo devido ao menor custo. Nesse caso, com o objetivo de auxiliar no corte, utiliza-se uma lama constituída de água, cal e gralha de aço. A gralha tem a função de potencializar o corte, a cal aumenta a viscosidade da lama para que fique mais tempo em suspensão, enquanto a água une os componentes (SILVEIRA; VIDAL; SOUZA, 2013; CAMPOS *et al.*, 2014).

O tear de fio diamantado possui anéis ou pérolas com grãos de diamante dispostos ao longo de um fio. Esse tipo de tear está se tornando cada vez mais utilizado, pois

apresenta maior eficiência no corte, além de gerar um resíduo com menor potencial de contaminação, pois são livres de vestígios metálicos (SILVEIRA; VIDAL; SOUZA, 2013; CAMPOS *et al.*, 2014).

Após o desdobramento, as etapas básicas do processo de beneficiamento das rochas ornamentais são o levigamento, resinagem, polimento e recorte.

Na etapa de levigamento retira-se as ondulações das placas por meio de atrito com abrasivos. Posteriormente, a placa é aquecida para abrir os poros e facilitar a penetração da resina, que é aplicada e exposta para secagem. A etapa de polimento se assemelha à etapa de levigamento, porém com o objetivo de retirar o excesso de resina. Na última etapa, são retiradas as beiradas descontínuas e as partes mal-acabadas das placas (SILVEIRA; VIDAL; SOUZA, 2013).

3.1.2 O resíduo de rocha ornamental

Como outras atividades mineradoras, a exploração de rochas ornamentais gera grande quantidade de resíduos.

O resíduo resultante do processo de desdobramento pode ou não apresentar uma lama contaminada com cal, gralha e metais dependendo do tipo de tear. O tear de lâminas metálicas, além de contaminar a lama com os próprios vestígios do metal, necessita da adição destes componentes, enquanto o tear de fio diamantado apresenta a lama apenas com pó de rocha e água (CAMPOS *et al.*, 2014).

A Figura 2 ilustra a produção de resíduo para cada etapa do processo, destacando em preto e vermelho o resíduo proveniente do tear de lâminas metálicas e o tear de fio diamantado.

Geralmente, os resíduos são estocados em locais a céu aberto, como mostrado na Figura 3, ou em alguns casos são jogados em rios sem qualquer tipo de tratamento ocasionando problemas de assoreamento e contaminação.

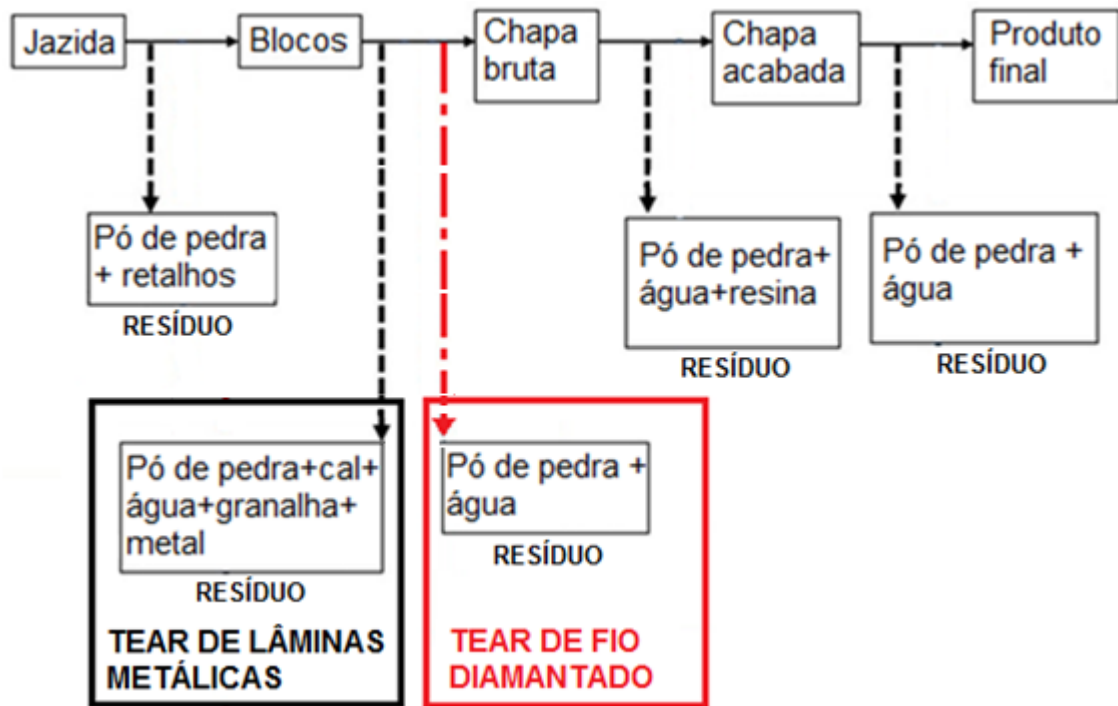


Figura 2 - Representação da geração de resíduo do processamento de rochas ornamentais, considerando tear de laminas metálicas e tear de fio diamantado. Fonte: próprio autor.



Figura 3 - Deposição de resíduos da fase de a) extração, b) corte e beneficiamento. Fonte: OLIVEIRA, T, (2008), modificado pelo autor.

A NBR 10004 (ABNT, 2004) propõe um sistema de classificação de resíduos sólidos da seguinte forma:

- a) Resíduos de classe I - Perigosos;
- b) Resíduos de classe II - Não perigosos:
 - Resíduos de classe II A - Não inertes
 - Resíduos de classe II B - Inertes

Os resíduos de classe I são aqueles que podem apresentar periculosidade aos seres humanos e ao meio ambiente. Os resíduos da classe II B são aqueles que, quando ensaiados conforme NBR 10006 (ABNT, 2004), não têm qualquer de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Já os resíduos da classe II A, considerados como não-perigosos e não-inertes, são aqueles que não se enquadram em classificações alguma das supracitadas.

Em um estudo destacado na literatura foi realizada a caracterização e classificação de resíduos sólidos finos da indústria de rochas ornamentais de um município do estado do Rio de Janeiro. A metodologia utilizada foi segundo os padrões da ABNT. Os resultados classificaram os resíduos como Classe II A, ou seja, não-perigosos e não-inertes, devido à alta quantidade de ferro, cromo, manganês e chumbo (MANHÃES e HOLANDA, 2008).

Braga *et al.* (2010) caracterizaram lamas de beneficiamento de rochas ornamentais do Espírito Santo segundo os padrões ambientais definidos pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Todas as amostras de lamas de tear convencional e do processo de polimento analisadas foram classificadas como Classe II A. Percebeu-se que a identificação dos resíduos por fonte geradora permite a proposição de tecnologias limpas, como o uso de teares a fio diamantado, contribuindo para a melhoria das características químicas do resíduo.

Outro estudo sugere acompanhamentos periódicos para controlar a geração desses resíduos de serragem de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. Foram obtidos elevados valores de pH, resultantes do excesso de cal utilizado nos teares de lâminas metálicas, revelando, para alguns materiais, uma classificação do tipo Classe I, ou seja, resíduos perigosos (FREITAS *et al.*, 2012).

Aguiar *et al.* (2016) estudaram o potencial mutagênico dos resíduos finos de indústrias de rochas ornamentais no município de Cachoeiro de Itapemirim. Esse potencial foi avaliado em contato com células de cebolas e hemácias de peixes. Os resultados indicam que, para as condições testadas, os resíduos possuem potencial mutagênico. Esse efeito pode ser relacionado com o elevado conteúdo de compostos fenólicos identificados nas amostras, possivelmente oriundos da etapa de polimento das rochas.

O reaproveitamento dos resíduos industriais gerados por empresas do setor de rochas ornamentais é um dos grandes desafios na pesquisa, buscando conhecer suas

características para desenvolver o uso mais adequado desses resíduos em aplicações diversas.

Colleti *et al.* (2015) estudaram a substituição da cal, um dos componentes convencionais no processo de dessulfurização na produção de aço, por resíduo de mármore. O processo de dessulfurização foi simulado em um forno de escala laboratorial. Os resultados indicam a viabilidade da utilização do resíduo em escórias sintéticas dessulfurantes para produção de aço.

Os resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais também foram estudados baseando-se no seu potencial de aplicação como substituto parcial do cimento na produção de argamassa, nas proporções de 5, 10, 15 e 20% em massa. Analisou-se o desempenho mecânico e a atividade pozolânica, que é a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio na presença de umidade, com substituição parcial do cimento pelo resíduo. Os resultados foram promissores, pois o resíduo tratado apresentou características de pozolanicidade, indicando potencial aplicação em argamassa (ULIANA *et al.* 2015).

Santos (2014) estudou a obtenção, caracterização e viabilidade de utilização de um compósito cerâmico formado por resíduos de rochas ornamentais, cimento, areia e poliestireno na fabricação de blocos para construção civil. Foram analisadas as características mecânicas, acústicas e térmicas desse compósito, que apresentava fração mássica de 1/5 ou 1/6 de resíduo. Os resultados mostraram que é viável a obtenção de um compósito para ser utilizado como material de construção a partir de resíduos de rochas ornamentais.

Os resultados apresentados por Santos *et al.* (2013) mostram que os resíduos provenientes do corte com lâminas de aço (que utiliza granalha de aço), do polimento e do levigamento, são ricos em fundentes (K_2O , CaO , Fe_2O_3), enquanto os provenientes do corte com fio diamantado são ricos em SiO_2 .

Reis *et al.* (2015) estudaram a adição de resíduos de rochas ornamentais provenientes do estado do Espírito Santo em massa cerâmica para produção de telhas. Os resultados indicaram que a adição de até 60% em fração mássica pode ser usada para essa aplicação.

Os mesmos resultados foram encontrados por Taguchi *et al.* (2014) ao estudar o reaproveitamento de resíduos de rochas ornamentais provenientes do município de Cachoeiro de Itapemirim no estado do Espírito Santo em massa cerâmica para produção de telhas e cerâmica vermelha estrutural.

Rodrigues *et al.* (2011) estudaram a produção de materiais vítreos a partir de reaproveitamento de rochas ornamentais. As amostras de resíduos foram caracterizadas por meio de técnicas microestruturais e de análise química por fluorescência de raios X. Os resultados indicam que o resíduo apresenta potencial para aplicação vítrea devido à sua composição.

O grupo de pesquisa em matérias da Universidade Federal do Espírito Santo desenvolveu estudos de aproveitamento de resíduos em cerâmica vermelha. Foram realizadas as seguintes etapas: caracterização física e química do resíduo e da argila (fases cristalinas, análise química e Limites de Atterberg). Destacam-se os resultados que comprovam a semelhança resíduo com os produtos utilizados como matéria prima nas indústrias de revestimento cerâmico, como quartzo e feldspatos; e os resultados que indicam que a argila mantém suas características, quando aos Limites de Atterberg, ao adicionar até 60% de resíduo. (NEVES *et al.*, 2011; SANTOS, J., *et al.*, 2012).

3.2 Cerâmicas de revestimento

Entende-se como cerâmica, todos os materiais inorgânicos, não metálicos, que apresentam ligações iônicas ou covalentes entre metais e não metais obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas (ABCERAM, 2017).

As cerâmicas podem ser divididas em dois grandes grupos: Cerâmica Tradicional - Inclui cerâmica de revestimentos, potes, vasos, tijolos, dentre outros; Cerâmica "Avançada" - Geralmente são materiais com propriedades mais específicas e obtidos a partir de matéria-prima mais pura, usadas para ferramentas de corte para usinagem, tijolos refratários para fornos e aplicação odontológica (RIEDEL *et al.*, 2008).

As cerâmicas de revestimento são materiais na forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, chão, bancadas e piscinas, podendo ser de ambientes internos e externos. São exemplos: azulejo, porcelanato, grês, pisos, entre outros (ABCERAM, 2017).

O processo de produção de cerâmica de revestimento pode ser observado de forma ilustrativa na Figura 4.

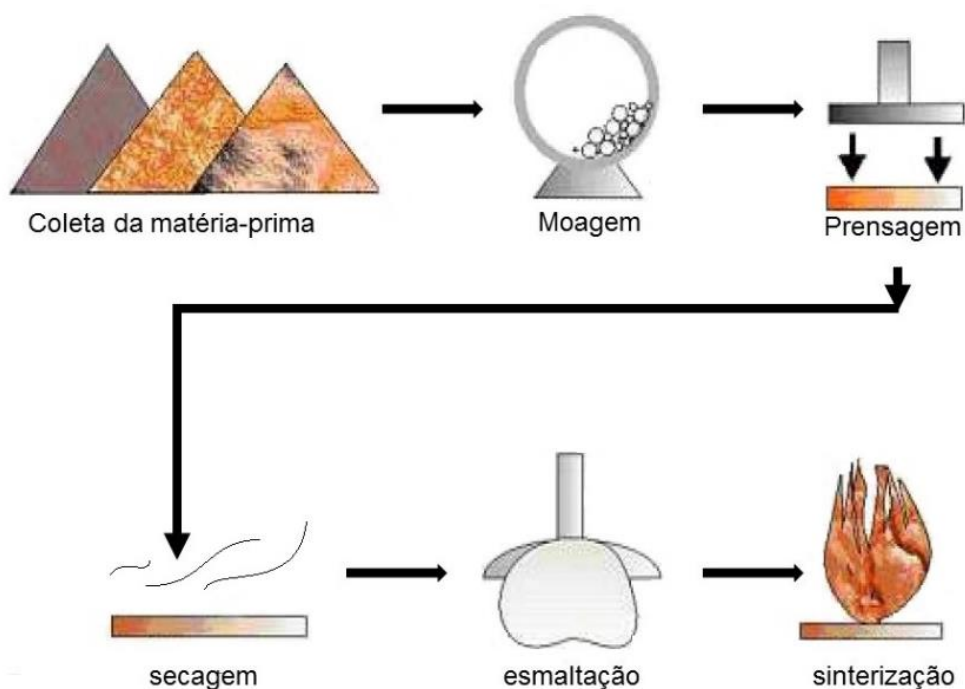


Figura 4 - Ilustração do processo produtivo de cerâmica de revestimento. Fonte: FONSECA (2000), modificado pelo autor.

Após a retirada da matéria-prima das jazidas, esta é levada ao moinho para a diminuição do tamanho das partículas, objetivando o aumento da superfície específica. Com a moagem, aumenta-se a velocidade da reação, no momento da queima (sinterização), melhora-se a homogeneização, entre outras características ideais para o processo.

Em seguida, o material é levado à prensagem, para ser conformado de acordo com as características geométricas desejadas.

A etapa seguinte é a secagem, para se retirar vestígios de umidade da peça à verde. Após isso, a peça é direcionada à esmaltação, recebendo o vidrado com uma espessura de 75 a 500 micrômetros e posteriormente, é levada ao forno. A sinterização dos produtos cerâmicos é outra importante etapa, pois interfere nas suas principais propriedades.

Certamente, outro fator importante na determinação das características do produto cerâmico é a composição de sua massa. A principal matéria-prima das cerâmicas de revestimento é a argila, cuja composição mineralógica pode variar de maneira significativa, proporcionando diferentes características ao produto final (CHAVES, 2009). Dentre essas características, destaca-se a absorção de água.

A absorção de água é definida como o ganho de massa que a peça apresenta quando entra em contato com água em ebulição durante um determinado período de tempo.

A absorção de água do material cerâmico após a sinterização é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta (MEDEIROS, 2011). Diversos autores afirmam que essas propriedades têm relação direta com a resistência à flexão dos materiais cerâmicos (TEIXEIRA *et al.*, 2006; MENEZES *et al.*, 2007).

Outra característica importante nas cerâmicas de revestimento é a resistência ao ataque químico, a qual consiste na capacidade que a superfície do revestimento da cerâmica tem de não alterar sua aparência quando em contato com determinados produtos químicos ou agentes manchantes (ANFACER, 2002). Os resultados desse ensaio permitem classificar a cerâmica de revestimento em uma classe de resistência para cada agente manchante ou para cada produto químico, segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997).

Os produtos químicos utilizam diferentes mecanismos de interação com a superfície do revestimento ou de penetração dentro das pequenas irregularidades superficiais, o que determina o grau de dificuldade de limpeza das manchas formadas. Dessa forma, a resistência ao manchamento está associada tanto com o volume de porosidade, quanto com a sua distribuição de tamanhos. Poros com tamanho da ordem de 30-60 µm têm o manchamento com maior grau de dificuldade de limpeza (DONDI *et al.* 2008).

3.2.1 Argila

A NBR 7250 (ABNT, 1982) define argila como a fração do solo cujas partículas apresentam um diâmetro inferior a 0,002 mm e que, em contato com a água, adquire plasticidade. A plasticidade é a propriedade dos solos finos de não sofrerem ruptura, fissuramento ou variação de volume ao serem submetidos à deformação.

Os minerais argilosos são responsáveis por proporcionar plasticidade às massas cerâmicas, devido às suas características de adsorção, causando um efeito lubrificante entre as partículas (SANTOS, C., *et al.*, 2012).

Devido à sua estrutura peculiar, os silicatos presentes na argila são chamados de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas de óxido de silício e tetraedros de alumínio (ou outro metal). O empilhamento dessas folhas tetraédricas com octaédricas formam as lamelas. A maneira com que as folhas

estão empilhadas difere entre os diferentes tipos de argilominerais (MARIANI *et al.*, 2013).

Esses silicatos em estrutura lamelar atraem água, que confere plasticidade à massa cerâmica. Na sinterização, que pode ocorrer entre 800 e 1200 °C, a massa perde essa água e adquire resistência mecânica pela reorganização da sílica e alguns outros constituintes, como o CaO (CALLISTER JUNIOR, 2011).

Os argilominerais dominantes geralmente são illita e caulinita. Em termos de composição, a principal característica que define o comportamento dos argilominerais é sua capacidade de formar fase líquida, contribuindo para isso o teor de elementos alcalinos contidos nos feldspatos e na matriz illítica que disponibiliza o potássio para as reações de sinterização (MORENO; BARTOLOMEU; LIMA, 2009).

Na sinterização, os fundentes formam um vidro líquido que umedece os sólidos não fundidos e, quando se solidificam, conferem resistência ao produto final por ocuparem os poros, que são concentradores de tensões (CALLISTER JUNIOR, 2011; MORENO; BARTOLOMEU; LIMA, 2009).

A composição granulométrica da argila tem íntima relação com sua resistência mecânica. A distribuição granulométrica mais adequada para uma argila oferecer boa resistência à flexão é aquela que possui aproximadamente 60% de minerais argilosos e o resto do material dividido igualmente entre silte, areia fina e areia média (MEDEIROS, 2011).

A composição granulométrica de massas cerâmicas é formada por argilas plásticas além de grãos finos, médios e grossos para se atingir uma granulometria adequada. Observa-se que as argilas com distribuição de partículas muito fina apresentam boa plasticidade e alta resistência mecânica, mas precisam de uma maior quantidade de água, enquanto as argilas pouco plásticas reduzem a quantidade de água, proporcionando redução de tempo no ciclo de secagem (MEDEIROS, 2011).

3.2.2 Vidrado

Os vidrados são uma camada fina de material (de 200 a 300 µm de espessura) com características vítreas que recobrem a superfície de uma peça cerâmica, conferindo-lhe importantes propriedades técnicas e estéticas como: impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura e resistência química e mecânica. São compostos por

matéria-prima inorgânica e sílica como seu componente fundamental, que é o formador do vidro (BOCH; NIEPCE, 2007; TAGUCHI *et al.*, 2012;).

Esse material pode ser de natureza exclusivamente amorfa, sendo denominado vidro, ou pode apresentar uma matriz vítrea com uma ou várias fases cristalinas, sendo assim denominado vitrocerâmico. A formulação do vidro é variada, sendo geralmente modificada para alcançar determinada característica no material (SILVA, 2008).

Materiais cristalinos são sólidos que apresentam um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, enquanto os amorfos são os materiais não- cristalinos (CALLISTER JUNIOR, 2011).

Para se obter determinada propriedade no vidro é também importante conhecer os mecanismos de nucleação, cristalização e o controle da microestrutura no processo de formação do vidro, que acontecem durante as etapas de fusão e resfriamento (SILVA, 2008).

Importantes propriedades do vidro estão relacionadas com o teor de vários óxidos em sua composição, como descrito a seguir (PRADO, 2008):

- Os óxidos refratários elevam a temperatura de fusão. Os mais conhecidos são a sílica, alumina e a argila.
- A sílica e a alumina também aumentam a viscosidade, a resistência mecânica e a resistência química do vidro fundido;
- Os corantes são formados por óxidos metálicos e/ou com misturas de outros óxidos;
- Os fundentes são o óxido de zinco, óxido de metais alcalinos, óxido de lítio, óxido de chumbo, os álcalis sob as formas de bórax, ácido bórico e carbonato de sódio;
- Os opacificantes têm a função de promover um efeito translúcido, opaco e cristalino e os mais utilizados são os óxidos de estanho, antimônio, titânio, zinco, chumbo, carbonato de cálcio e zircônio, sendo que os óxidos de zinco e chumbo ainda proporcionam brilho ao vidro.

As cerâmicas podem ser revestidas com vidrados ou fritas. Nos processos industriais as fritas são normalmente mais utilizadas. Prado (2008) relata algumas vantagens das fritas em relação ao vidro.

Os vidrados são aplicados ao corpo cerâmico cru, isto é, antes de passar por algum tratamento térmico e sua composição recebe os elementos puros que são misturados durante o processo de moagem. Essa alternativa pode apresentar defeitos técnicos

como superfície menos uniforme, porém, melhora a interação entre corpo cerâmico e vidrado dificultando o defeito de gretagem e melhorando a resistência da peça, tanto à quebra quanto à abrasão (PRADO, 2008; NANDI, 2013).

As fritas, porém, têm os elementos misturados, fundidos e só então moídos, objetivando solucionar os problemas que surgem na utilização do vidrado. As fritas são obtidas a partir de matéria-prima cristalina, fundidas a altas temperaturas e rapidamente resfriadas (PRADO, 2008).

No processo de produção de cerâmicas de revestimento também pode-se utilizar o engobe, que é a camada de esmalte intermediária entre a peça cerâmica e o esmalte da superfície do produto. São utilizados com o objetivo de favorecer um acoplamento adequado do esmalte, impossibilitar a formação de curvatura e descolamento. Alguns processos industriais utilizam engobes de expansão térmica intermediária entre o suporte e o vidrado, ao passo que outros empregam engobes de expansão térmica elevada, visando corrigir a curvatura das peças (MELCHIADES; BARBOSA; BOSCHI, 2000).

Os métodos mais comuns de aplicação de vidrado na cerâmica de base são: aspersão, imersão, ou por campana. O método por campana é o mais usado no setor de cerâmica de revestimento.

As campanas consistem de um equipamento que apresenta uma determinada curvatura na parte superior onde o vidrado é alimentado, objetivando seu escorrimento, que forma uma cortina, que é atravessada pela peça cerâmica (Figura 5 à esquerda).

O desenho de uma campana (Figura 5 à direita) apresenta uma seção circular em que a suspensão de vidrado, ao ser alimentada na parte superior central do sistema, estende-se de forma radial sobre sua superfície até escorrer, gerando uma cortina também circular ao alcançar a borda. Quando uma peça cerâmica (indicada pela seta horizontal na figura) passa pela cortina, recebe uma quantidade controlada de vidrado por toda sua superfície.

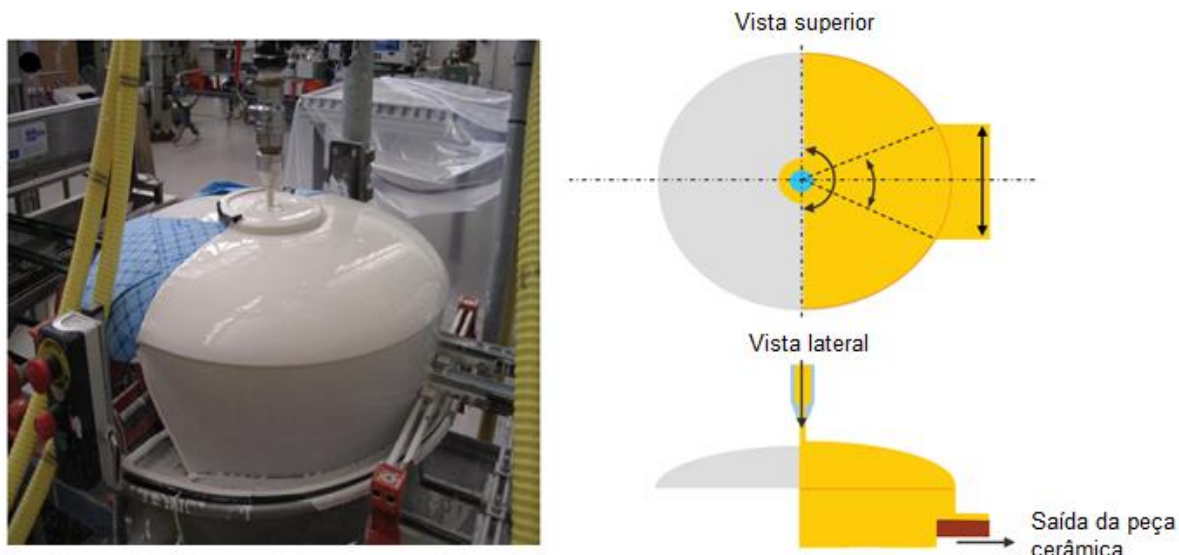


Figura 5 - Cortina de esmalte semicircular gerada com uma campana convencional e seu esquema de funcionamento. Fonte: BOIX et al., 2013, modificado pelo autor.

Existe uma sensibilidade da qualidade dos produtos às variações da viscosidade do vidro, que pode alterar a quantidade depositada sobre a placa, denominada “gramatura”. Além disso, pode haver diferença na quantidade de vidro depositado entre as bordas e a parte central das peças de grande formato. Isto é originado devido à forma circular da cortina de vidro. Em todos os sentidos, a viscosidade é um parâmetro imprescindível a ser avaliado no processo produtivo, pois influencia diretamente na quantidade e distribuição do vidro sobre as placas decoradas (AVRAMOV *et al.*, 2013; BOIX *et al.*, 2013).

O Quadro 2 apresenta a composição (linhas) de alguns vidrados industriais (colunas), denominados aleatoriamente de A-G, estudados por Sorlí *et al.* (2005).

Alguns pesquisadores têm estudado a utilização de resíduos para a produção de vidro, já que apresentam composição semelhante.

Prado (2008) desenvolveu uma alternativa para aproveitamento do resíduo perigoso gerado na produção de alumínio primário com o objetivo de obter vidros opacos e fritas. O resíduo foi utilizado como parte da composição de vidros opacos e fritas de revestimentos cerâmicos. Foram comparadas às fritas a aos vidrados comerciais por meio de caracterizações, tais como FRX, DRX, MEV e escorrimento, e apresentaram resultados promissores.

Quadro 2 - Concentração mássica (% m/m) de vidrados industriais.

	A	B	C	D	E	F	G
ZnO	10	9,7	9,3	9,7	13	18	17,5
CaO	19,8	19,1	18,4	19,2	16	10,7	7
MgO	1	4,3	2,9	1	1	5	5
K₂O	2,3	2	2,1	2	5	4	4
Na₂O	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Al₂O₃	8	7,7	7,4	7,8	5	22	22
SiO₂	52,5	50,7	48,8	51	59	43	47,1
ZrO	4,6	4,6	4,4	4,5	-	-	-
WO₃	-	-	4		-	-	-
MoO₃	-	-	-	2,9	-	-	-
PF*	1,6	1,5	1,5	1,5	1	1,2	1,5

PF* - Perda ao fogo. Fonte: SORLI *et al.*, (2005).

A obtenção de vidros e vitrocerâmicos a partir de resíduos industriais oriundos dos setores de rochas ornamentais também foi estudada. Por análises utilizando principalmente técnicas espectrométricas para avaliar a composição, obteve-se um produto vítreo borossilicato incorporado com os rejeitos industriais semelhantes aos comumente comercializados (SILVA, 2008).

Nandi (2013) estudou a produção de fritas a partir de resíduos da indústria de cerâmica de revestimento. Foram produzidas 7 composições de fritas, contendo 20 - 80% de resíduos, para serem aplicados aos corpos cerâmicos para posterior processo de sinterização. As análises realizadas de dilatometria, botão de escorrimento e análise visual, mostraram que a incorporação do resíduo aos componentes comumente utilizados não comprometeu as propriedades das fritas cerâmicas desenvolvidas. Os resultados obtidos demonstraram grande possibilidade de valorização do resíduo como matéria-prima cerâmica. Os engobes, que são camadas intermediárias entre a cerâmica e o vidrado, foram formulados utilizando uma das fritas propostas no trabalho e alguns fundentes adicionais. Tais materiais foram analisados quanto ao brilho, colorimetria, DRX e microscopia, e os resultados foram compatíveis com os padrões comercializados, apresentando apenas uma coloração um pouco mais escura, que não limita sua utilização.

Foram produzidos vidrados utilizando os resíduos de rochas ornamentais provenientes do município de Cachoeiro de Itapemirim e foram realizados estudos iniciais das interações termodinâmicas (molhabilidade, reações e microestruturas), desses vidrados sobre a cerâmica vermelha. Destacam-se os resultados de

determinação do ponto de fusão do resíduo em 1247°C e a obtenção de vidrados que molham a cerâmica vermelha (TAGUCHI *et al.* 2012; SOFIATI *et al.* 2015).

Também foram realizados estudos da molhabilidade de compostos utilizados na produção de vidrados obtidos destes mesmos resíduos de rochas ornamentais e determinação dos melhores parâmetros (composição, temperatura e tempo) para produzir cerâmicas vermelhas vidradas. Foram obtidas composições com até 72% de resíduos que molham a cerâmica vermelha (ROSETTI *et al.*, 2015; CARVALHO, 2017).

3.3 Molhabilidade

Para se obter uma boa cobertura da placa cerâmica com o material vidrado, é necessário realizar estudos sobre as interações termodinâmicas, físicas e químicas entre o vidrado e a cerâmica de base (WOLF, 2006).


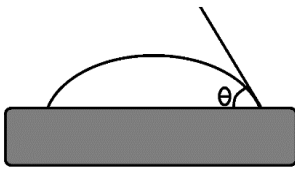
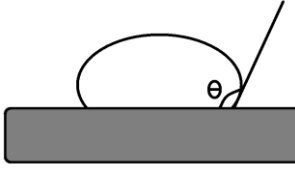
O estudo do comportamento de molhabilidade é um importante parâmetro no processamento de materiais que apresentam a formação de fases líquidas em alta temperatura em junção com um sólido. A molhabilidade depende diretamente do balanço das energias interfaciais sólido-líquido-vapor do sistema (LUZ *et al.*, 2008; ALGHUNAIM *et al.*, 2016).

A energia de superfície, γ , é definida como a diferença entre a energia livre de Gibbs da superfície e a energia livre de Gibbs do material. Também pode ser definida como a energia livre de Gibbs associada a formação de uma nova quantidade de superfície de uma determinada massa (SHACKELFORD, 2005).

A molhabilidade relaciona as energias superficiais líquido-vapor (γ^{LV}), é a energia de superfície sólido-vapor (γ^{SV}), é a energia de superfície (γ^{SL}).

No ensaio de molhabilidade, mede-se a variação do ângulo de contato (θ) formado entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor, e a linha paralela à superfície do sólido em função da temperatura e/ou do tempo. Considera-se que ocorre molhabilidade quando o ângulo de contato é menor que 90° (RIBEIRO *et al.*, 2007; BIGHETI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016). O Quadro 3 apresenta algumas configurações para a molhabilidade de acordo com o ângulo de contato.

Quadro 3 - Possíveis configurações do ângulo de contato.

Ângulo de Contato ($^{\circ}$)	Representação	Definição
0		A gota se espalha completamente, recobrendo toda a superfície do sólido.
< 90		A gota se espalha sobre a superfície do sólido. Nesta configuração considera-se que há molhabilidade.
>90		O líquido não molha o sólido.

Fonte: Luz *et al.*, 2008, p. 176.

O método da Gota Sessão é o mais utilizado para a determinação da molhabilidade. Ele consiste em colocar a amostra sobre o substrato e aquecer até a fusão da amostra, medindo-se o ângulo de contato formado em função do tempo ou da temperatura (RIBEIRO *et al.*, 2007; LUZ *et al.*, 2008; LUZ *et al.*, 2011).

A molhabilidade pode ser classificada como molhabilidade física ou molhabilidade química, dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces. A molhabilidade física é possível por meio da dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. A força de Van der Waals é a energia atrativa para o molhamento físico. Na molhabilidade química ocorrem reações, nas quais a energia livre de Gibbs se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido-líquido (BIGHETI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016).

A Equação 1, denominada equação de Young, estabelece uma relação entre o ângulo de contato e a energia de superfície líquido-vapor (γ^{lv}); a variação de energia livre de Gibbs no sistema (ΔG) representa a molhabilidade física (LUZ *et al.*, 2008).

$$-\Delta G = \gamma^{lv}(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

Para o molhamento químico, as reações alteram as condições de molhabilidade e a equação de Young precisa ser corrigida conforme a Equação 2, onde γ^{SV} é a energia de superfície sólido-vapor, γ^{SL} é a energia de superfície sólido-líquido e G_Y é a energia livre de Gibbs da reação (LUZ *et al.*, 2008).

$$\gamma^{SV} - (\gamma^{SL} + \frac{-dG_Y}{dAdt}) = \gamma^{LV} \cos \theta \quad (2)$$

Diversos estudos sobre molhabilidade foram feitos para diferentes sistemas e condições (SHEN *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2016; FU *et al.*, 2017). Porém, o estudo da molhabilidade de vidrados em cerâmica vermelha é pouco encontrado na literatura.

3.4 Planejamento fatorial

Para o entendimento do planejamento fatorial é necessário definir alguns conceitos iniciais, a saber:

- Fator - cada variável estudada no sistema, neste caso se restringe a fração mássica de resíduo na base cerâmica e fração mássica de resíduo no vidrado.
- Nível – condições de operação dos fatores investigados nos experimentos. São, geralmente, identificados por nível baixo (-1), alto (+1) ou central (0).
- Efeito – variação da resposta frente à variação de um nível (CUNICO *et al.*, 2008).

O planejamento fatorial é, normalmente, representado por b^K , sendo que “k” representa o número de fatores e “b” o número de níveis escolhidos (BARROS NETO *et al.*, 2001; CUNICO *et al.*, 2008).

O número de experimentos e número de condições experimentais são conceitos distintos, pois deve-se considerar o número de réplicas a ser adicionado. Sendo assim, é importante ressaltar que, todos os ensaios e réplicas devem ser realizados de forma aleatória, visando obedecer ao princípio de aleatoriedade do planejamento experimental, para evitar erros estatísticos comprometedores da qualidade dos resultados obtidos (BARROS NETO *et al.*, 2001).

As vantagens que mais se destacam no planejamento experimental são as seguintes:

- redução do número de ensaios;
- estudo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação das variáveis que influenciam em um processo ;
- conclusões a partir de resultados qualitativos (CUNICO *et al.*, 2008).

A distribuição de experimentos em uma região ortogonal analisada está disposta na representação geométrica do plano, mostrada na Figura 6.

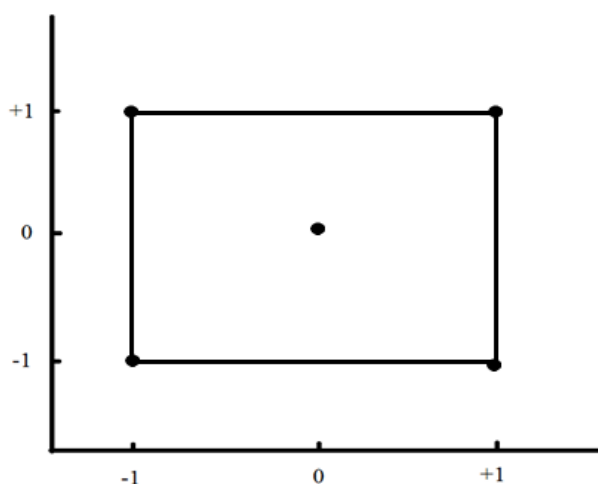


Figura 6 - Representação geométrica do plano. Fonte: próprio autor.

Diversos trabalhos relatados na literatura utilizam planejamentos experimentais, inclusive aplicados às cerâmicas (ZAUBERAS; BOSCHI, 2004; GRIMALDI *et al.*, 2005; PEIXOTO *et al.*, 2008).

Zauberhas *et al.* (2004) utilizaram técnicas de planejamento estatístico de experimentos no estudo de formulações para a produção de revestimentos cerâmicos, buscando minimizar o caráter empírico encontrado industrialmente nesta etapa de desenvolvimento de misturas. Os resultados obtidos demonstram o potencial de utilização das técnicas de planejamento estatístico de experimentos no estudo e desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos.

Melchiades *et al.* (2009) utilizaram a técnica de planejamento estatístico de experimentos para o desenvolvimento de formulações de fritas. Os resultados sugerem que a técnica de planejamento estatístico de experimentos pode ser uma alternativa interessante para a obtenção de fritas cerâmicas, pois permite conhecer o papel de cada componente óxido avaliado, reduz o número de composições testadas e analisa simultaneamente as propriedades avaliadas.

Medeiros (2011) utilizou a técnica de planejamento estatístico de experimentos na incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e cinza de lenha em massa cerâmica, obtendo resultados que indicam a possibilidade de uso desses resíduos.

Oliveira (2012) também utilizou um planejamento fatorial aleatorizado com três variáveis: (A) temperatura, (B) concentração de feldspato e (C) tipo de feldspato para produção de porcelanato. Os resultados mostram que as variáveis (A) e (B) foram determinadas por meio do planejamento e classificaram a variável (C) como não apresentando interferência estatisticamente significativa em relação a determinadas propriedades (absorção de água, porosidade, tensão de ruptura em flexão) do produto final.

3.5 Motivação do tema

As características e composição do resíduo de rochas ornamentais motivam pesquisas objetivando o aproveitamento de tal resíduo na indústria cerâmica. Nesse contexto, torna-se promissor o estudo do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais provenientes do município de Cachoeiro de Itapemirim no estado do Espírito Santo em aplicação na indústria cerâmica, produzindo um material com a base cerâmica e o vidrado compostos por esse resíduo. Dessa forma, agregando valor ao resíduo e diminuindo seu impacto no meio ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi doada por uma empresa cerâmica de Campos de Goytacazes (RJ) e o resíduo derivado de rochas graníticas processadas em tear de fio diamantado foi cedido por uma empresa em Cachoeiro de Itapemirim (ES). O resíduo é proveniente do processamento de três tipos de granitos: Iberê Golden, Iberê Crema Bordeaux e Twilight.

O resíduo e a argila foram caracterizados por Taguchi *et al.* (2014) quanto à sua composição química, por FRX. Os resultados estão expostos no Quadro 4 e Quadro 5.

Quadro 4 - Composição química do resíduo utilizado nesse trabalho.

Composição química (% m/m)								
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Outros	PF*
71,60	3,84	0,03	14,05	4,10	1,09	1,77	2,89	0,60

*PF = Perda ao Fogo. Fonte: TAGUCHI *et al.* (2014) modificado pelo autor.

Quadro 5 - Composição química da argila de Campos dos Goytacazes - RJ.

Concentração mássica em porcentagem (m/m)								
SiO ₂	FeO ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	PF*	Outros
45,60	8,67	1,31	28,40	1,22	0,81	0,32	12,60	1,07

*PF = Perda ao Fogo. Fonte TAGUCHI *et al.* (2014), modificado pelo autor.

4.2 Métodos

A Figura 7 apresenta um fluxograma da metodologia empregada neste estudo. Envolve a preparação dos materiais, análises prévias dos materiais, produção das

cerâmicas de base e de revestimento e o estudo da molhabilidade entre o vidro e a cerâmica de base.

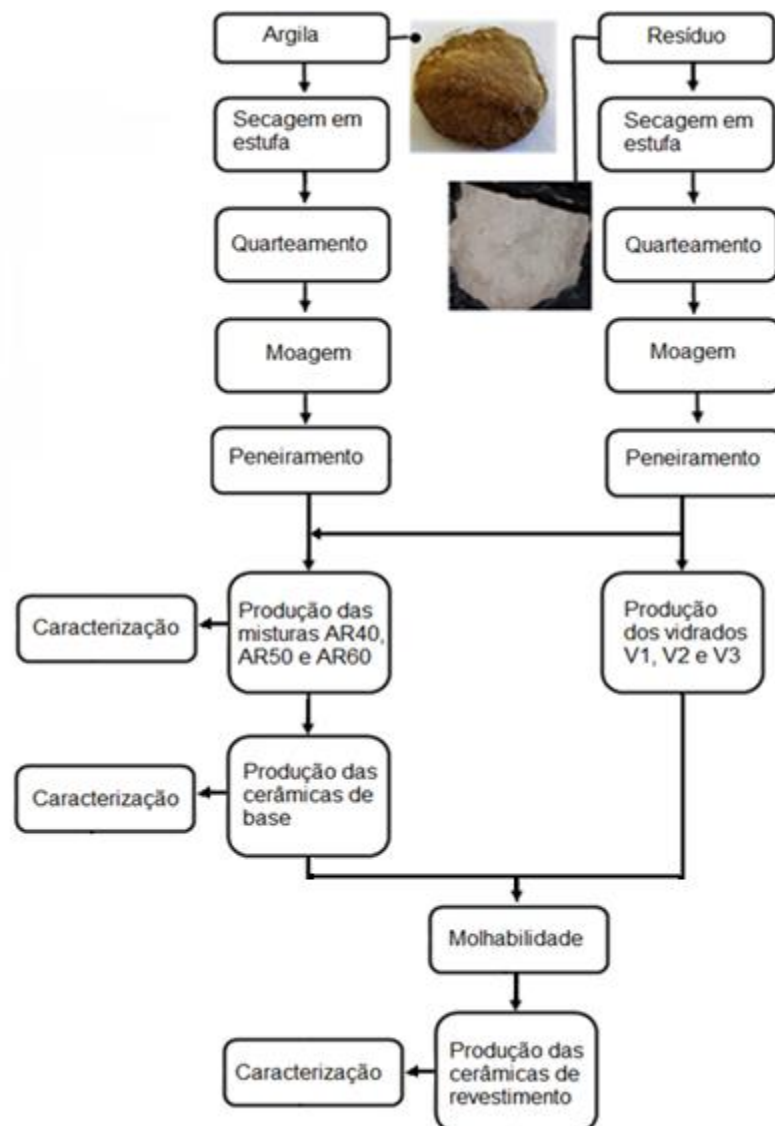


Figura 7 - Fluxograma esquemático da metodologia. Fonte: próprio autor.

4.2.1 Produção das cerâmicas de base

4.2.1.1 Preparação das misturas

A argila e o resíduo foram quarteados manualmente, seca em estufa a 110 °C por 24 horas, moída em um moinho de bolas por 4 horas e passada em peneira de 32 mesh.

O resíduo foi seco a 110 °C até se obter a medida de massa constante, após isto foi moído em moinho de bolas e passado em peneira de malha 32 mesh.

Para a produção das cerâmicas de base foram preparadas composições denominadas AR40, AR50 e AR60, de acordo com suas porcentagens mássicas de resíduo, conforme a Tabela 1. Essas composições foram determinadas com base nos estudos de Santos e Gomes (2014), sendo que os pós de argila e de resíduo previamente preparados foram misturados em moinho de bolas nas proporções indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições das bases cerâmicas.

Amostra	Resíduo (% m/m)	Argila (% m/m)
AR40	40	60
AR50	50	50
AR60	60	40

4.2.1.2 Conformação das peças cerâmicas

Foram conformados corpos de prova com as misturas AR40, AR50 e AR60, em prensa uniaxial com matriz de dupla ação de pistões, nas dimensões de aproximadamente 120 x 25 x 5 mm e carga de prensagem de 2,5 ton. Os corpos foram cortados em placas de menores tamanhos para melhor adaptação ao forno, conforme Figura 8.

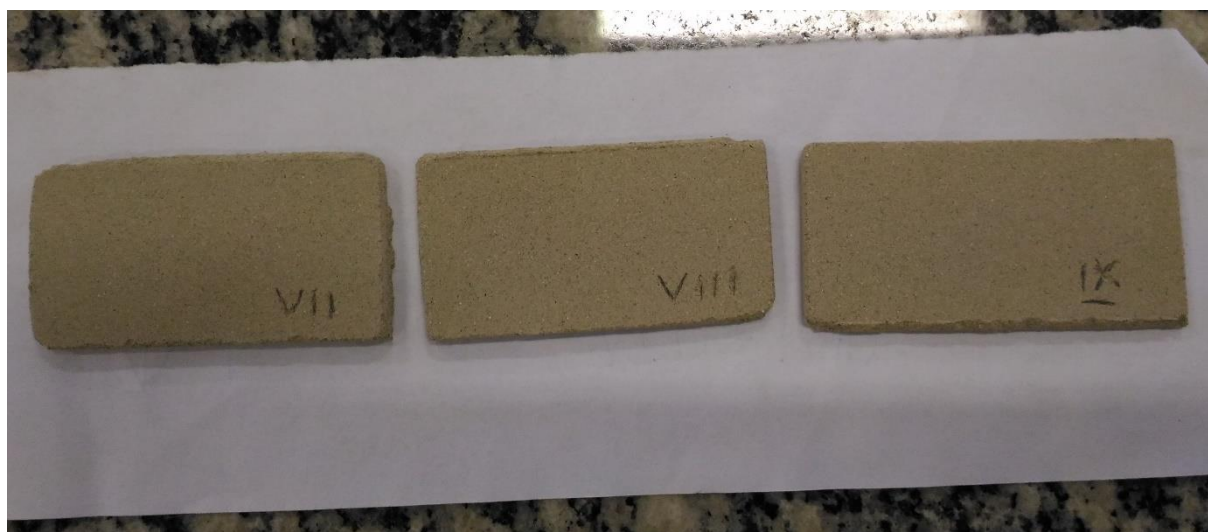


Figura 8 - Placas conformadas com a mistura AR60.

4.2.1.3 Sinterização das placas cerâmicas

As peças cerâmicas foram sinterizadas em um forno elétrico, do tipo mufla de alta temperatura da Fortelab, modelo ME1700/10, a 1100 °C e resfriadas naturalmente dentro do forno. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto, com paradas de 20 minutos em 150 °C e 500 °C. A Figura 9 mostra as rampas de aquecimento e as isotermas utilizadas durante a sinterização.

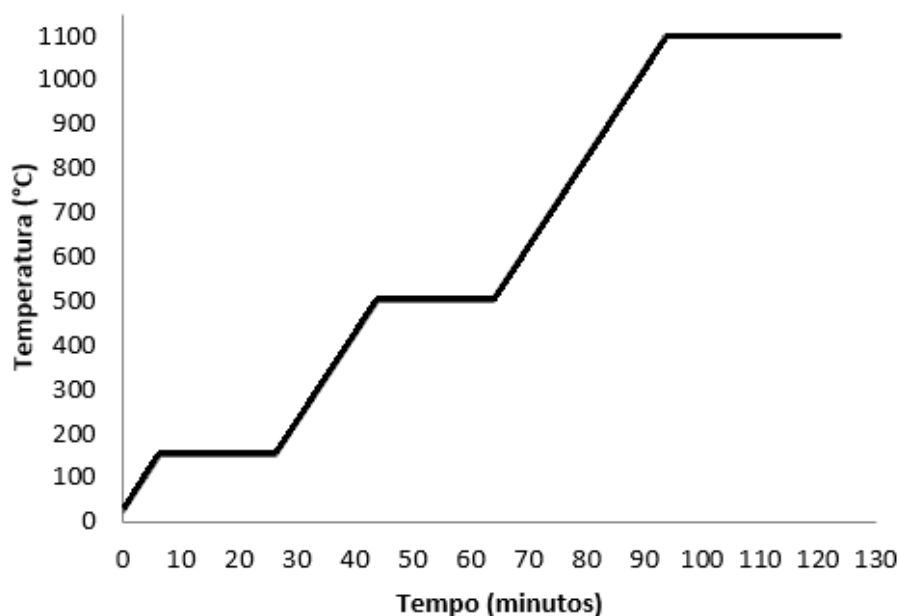


Figura 9 - Rampas de aquecimento e as isotermas utilizadas durante a sinterização. Fonte: próprio autor.

4.2.2 Caracterização das misturas e bases cerâmicas

4.2.2.1 Difração de raios X em pó

As fases cristalinas do resíduo e das misturas AR40 e AR60 foram analisadas em um difratômetro de raios X, DRX, marca PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), no intervalo angular $2\theta = 4-90^\circ$, passo angular $0,02^\circ$ e tempo de contagem 2 segundos, no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). Para identificação de fases cristalinas foram utilizados o *software* livre Match! e as fichas JCPDS.

Previamente as amostras foram cominuídas em almofariz, utilizando-se pistilo com suave pressão e peneirando-se em peneira de 325 mesh.

4.2.2.2 Distribuição granulométrica

Foi realizado o ensaio granulométrico da argila e do resíduo utilizando peneiras com aberturas de 1,18; 0,6; 0,425; 0,25; 0,15; 0,075 mm para análise convencional, em um agitador mecânico com intensidade 4 rpm e tempo de agitação de 15 minutos.

Foram separados 120 g do material para o peneiramento. As quantidades retidas em cada peneira foram pesadas e convertidas em porcentagem retida acumulada.

Este ensaio foi realizado segundo as normas NBR 7181 (ABNT, 1984), NBR 6457 (ABNT, 1984) e NBR ISO 2395 (1997).

4.2.2.3 Limite de Plasticidade

Segundo a NBR 7180 (ABNT, 1984) o Limite de Plasticidade (LP) é o teor de umidade em que o solo começa a se fraturar quando se tenta moldá-lo em forma de um cilindro com as dimensões convencionadas por Atterberg. Representa a quantidade mínima de água que pode ser adicionada à massa cerâmica para moldá-la.

O ensaio de determinação do Limite de Plasticidade consiste, basicamente, em moldar a amostra de solo com as mãos sobre uma placa de vidro, na forma de um cilindro com cerca de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro. Caso ele não se fracture, o procedimento deve ser repetido, até que não seja mais possível moldá-lo. Neste momento, a massa cerâmica é separada e calcula-se, então, o teor de umidade por meio da Equação 3.

$$h = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Na qual h é o teor de umidade, expresso em %, m_1 é o peso da massa cerâmica mais o peso do recipiente, m_2 é o peso da massa cerâmica seca em estufa até peso constante mais o peso do recipiente e m_3 é o peso do recipiente.

4.2.2.4 Limite de Liquidez

O Limite de Liquidez (LL) representa o teor de umidade máximo na massa cerâmica para moldá-la; ultrapassando-se esse limite, a massa cerâmica se torna líquida.

Segundo a NBR 6459 (ABNT, 1984), foi determinado o limite de liquidez utilizando-se o aparelho de Casagrande mostrado na Figura 10. Uma porção da massa cerâmica com certo teor de umidade foi depositada na concha do aparelho. Utilizando o cisal do aparelho Casagrande a massa cerâmica foi dividida em duas partes, e ao girar a manivela do aparelho com o intuito de acomodar o material na ranhura formada. Foi contado o número de giros da manivela até fechar a ranhura no meio da massa dentro da concha do aparelho de Casagrande. Ao se fechar a ranhura, a massa cerâmica foi pesada e levada para secagem em estufa. Obtendo-se a umidade por meio da Equação 4.

$$h = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Na qual h é a umidade em %, m_1 é o peso da massa cerâmica úmida mais o peso do recipiente, m_2 é o peso da massa cerâmica seca em estufa até peso constante mais o peso do recipiente e m_3 é o peso do recipiente.



Figura 10 - Aparelho de Casagrande utilizado para o ensaio de plasticidade (Fonte: Santos e Gomes, 2014).

Foi adicionada água à massa e o ensaio foi repetido cinco vezes. Para se determinar o limite de liquidez foi plotado um gráfico semilogarítmico relacionando o número de

golpes e a umidade (calculada pela Eq. 3), obtendo uma curva com 6 pares (x,y). O limite de liquidez segundo Casagrande é a umidade correspondente a 25 golpes do aparelho.

4.2.2.5 Índice de Plasticidade

O índice de Plasticidade é a diferença entre o Limite de Plasticidade e o Limite de Liquidez. É a faixa de umidade, a partir de seu Limite de plasticidade, de modo que o solo mantenha a sua consistência plástica, ou seja, antes do Limite de Liquidez.

$$IP = LL-LP \quad (4)$$

4.2.2.6 Massa específica aparente

A massa específica aparente de cada peça cerâmica é dada pela Equação 5. A massa da peça foi obtida em balança analítica e seu volume calculado utilizando suas medidas de altura, comprimento e largura obtidas com paquímetro.

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Sendo m a massa e V o volume da amostra.

4.2.2.6 Massa específica real

Algumas peças cerâmicas foram trituradas, passadas em peneira 400 mesh, secas em estufa por 24 h a 110 °C e submetidas ao ensaio de picnometria. O picnômetro foi preenchido com água destilada e foi medida a massa do conjunto água mais

picnômetro. A massa da peça cerâmica triturada foi colocada dentro do picnômetro. Foi aguardado até que todas as partículas do pó se sedimentassem. Em seguida foi medida a massa do conjunto picnômetro, água e peça cerâmica triturada. Por meio da Equação 6 foi determinado o valor da massa específica real.

$$\rho = \left(\frac{m}{M - M'} \right) \cdot d_{\text{água}} \quad (6)$$

sendo m a massa da amostra do resíduo; M a massa do conjunto picnômetro com água somado à massa da amostra ; M' a massa do conjunto picnômetro com água contendo a amostra; e $d_{\text{água}}$ a densidade relativa da água para a temperatura na qual foi feito o experimento.

4.2.2.7 Densidade relativa

A densidade relativa obtida pelo método geométrico (DR) é dada pela divisão da média da massa específica aparente (ρ_a) pela média da massa específica real (ρ), conforme Equação 7.

$$DR = \frac{\rho_a}{\rho} \quad (7)$$

4.2.2.8 Retração Linear

A Retração Linear ($RL\%$) foi obtida por meio da subtração das medidas das peças cerâmicas antes e após a sinterização dividido pelo comprimento inicial. A retração é calculada pela Equação 8, onde L_0 e L são os comprimentos da amostra, antes e depois da sinterização, respectivamente.

$$RL\% = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

4.2.2.9 Absorção de água

As peças cerâmicas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas e pesadas em balança analítica. Os corpos de prova foram submergidos em um recipiente com água fervente encobrendo-os, de maneira que o nível de água estivesse 50 mm acima das amostras. Após 2h, retirou-se a fonte de calor do recipiente e circulou-se água na temperatura ambiente nas amostras até o equilíbrio da temperatura (NBR 13818 - ABNT, 1997). As massas dos corpos de prova foram medidas e a absorção de água (*Abs*) determinada conforme Equação 9.

$$Abs = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

sendo *m* o peso da amostra com água e *m*₀ o peso da amostra seca.

4.2.3 Preparação dos vidrados

O resíduo de rocha ornamental, utilizado na produção do vidrado, possui ponto de fusão de aproximadamente 1247 °C, resultado obtido nos estudos do grupo de pesquisa relatados na revisão bibliográfica (TAGUCHI *et al.*, 2012).

A adição dos compostos NaOH, CaOH, KOH, H₃BO₃ e AlO₃ tem como objetivo reduzir o ponto de fusão do resíduo, pois esta temperatura é maior que a normalmente utilizada em processos industriais de cerâmicas de revestimento. Esses compostos foram denominados CA (componentes adicionais) e apresentados na Tabela 2.

Neste sentido, para se obter um vidrado composto de resíduo com uma temperatura de fusão praticável nas indústrias, foi proposta uma composição do vidrado denominada V2, formada por resíduo, CA, caulim e carboximetilcelulose. As composições V1 e V3 variaram em relação ao aumento (+5%) ou diminuição (-5%) da concentração de resíduo proporcional à diminuição ou aumento dos outros constituintes, exceto o caulim e o carboximetilcelulose, que se mantiveram constantes (Tabela 3).

Tabela 2 – Concentração de CA.

Componente	Fração mássica (%m/m)
NaOH	54,4
CaO	21,9
KOH	1,7
Al ₂ O ₃	1,5
H ₃ BO ₃	20,5

Tabela 3 - Composições dos vidrados.

Composição (% m/m)	V1	V2	V3
Resíduo	40,0	45,0	50,0
CA	52,5	47,5	42,5
Caulim	7,0	7,0	7,0
Carboximetilcelulose	0,5	0,5	0,5

O caulim e o carboximetilcelulose se mantiveram constantes para não apresentar interferência nos resultados, já que o objetivo foi analisar a influência da concentração do resíduo. O Caulim é um argilomineral normalmente empregado em vidrados fritados; optou-se, porém, por adicioná-lo na composição pois sua utilização nos vidrados cerâmicos tem como finalidade principal promover a estabilidade das suspensões. O CMC (carboximetilcelulose) tem por objetivo melhorar a viscosidade da suspensão de vidrado. Essa suspensão é formada com a adição de água para aplicação na base cerâmica, contendo 50% em massa de água.

4.2.4 Molhabilidade

Foram realizados ensaios de molhabilidade em função da temperatura, medindo o ângulo de contato durante o aumento da temperatura até 1100°C, e do tempo, medindo o ângulo de contato na temperatura de 1000°C durante 20 min.

Foi utilizado o método da Gota Sessil para estudo da molhabilidade, este método é o mais utilizado para esse tipo de estudo. Ele consiste em colocar o vidrado conformado sobre o substrato de cerâmica vermelha e aquecer até a fusão do vidrado, para análise

do ângulo de contato formado em função do tempo ou da temperatura (ALGHUNAIM, *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016).

O pó do vidroado foi compactado em prensa hidráulica utilizando-se uma matriz de aço com dupla ação de pistões. A força uniaxial utilizada foi de 2,5 toneladas. O corpo de prova foi cortado com dimensões aproximadas de 3 x 3 x 3 mm.

O vidroado foi colocado sobre uma placa de 30 x 30 x 5 mm de cerâmica vermelha previamente sinterizada, como mostrado na Figura 11. Ambos foram colocados dentro do forno Mufla de alta temperatura da Fortelab, modelo ME1700/10, e seguiram o aquecimento conforme a Figura 12.



Figura 11 - Vidrado conformado sobre o substrato de cerâmica vermelha. Fonte: próprio autor.

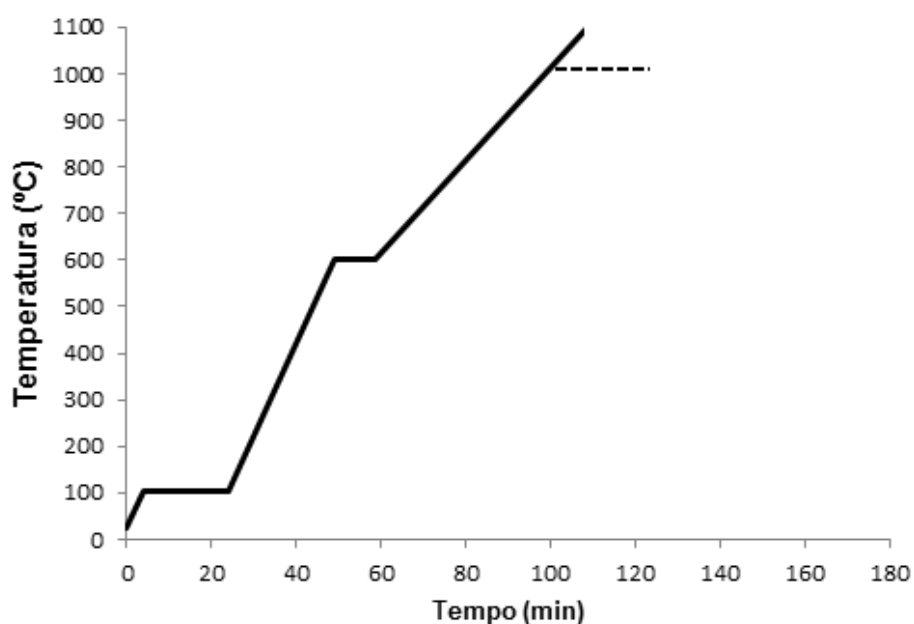


Figura 12 – Relação entre temperatura e tempo durante o ensaio de molhabilidade (linha tracejada indica a isoterma utilizada nos experimentos em função do tempo). Fonte: próprio autor

O processo de fusão do vidro sobre a cerâmica vermelha foi registrado por uma câmera fotográfica profissional Panasonic Lumix modelo DMC-FZ200, utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 13. Por meio do *software* ImageJ e a ferramenta Angle Tool foi medido o ângulo de contato formado em cada imagem, conforme Figura 14. Construiu-se curvas do comportamento da molhabilidade em função da temperatura e do tempo.

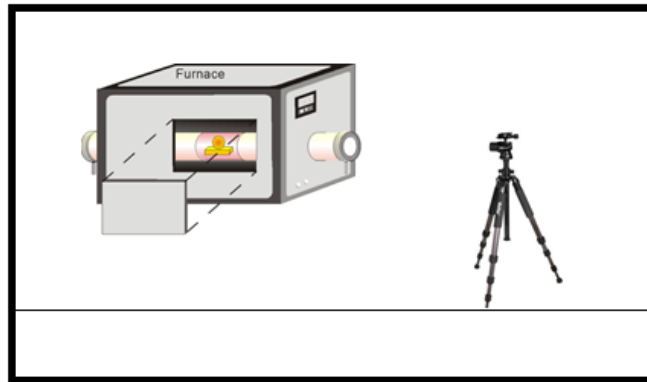


Figura 13 - Aparato experimental do ensaio de molhabilidade. Fonte: Bigheti, *et al.*, (2014) p.1621, modificado pelo autor.

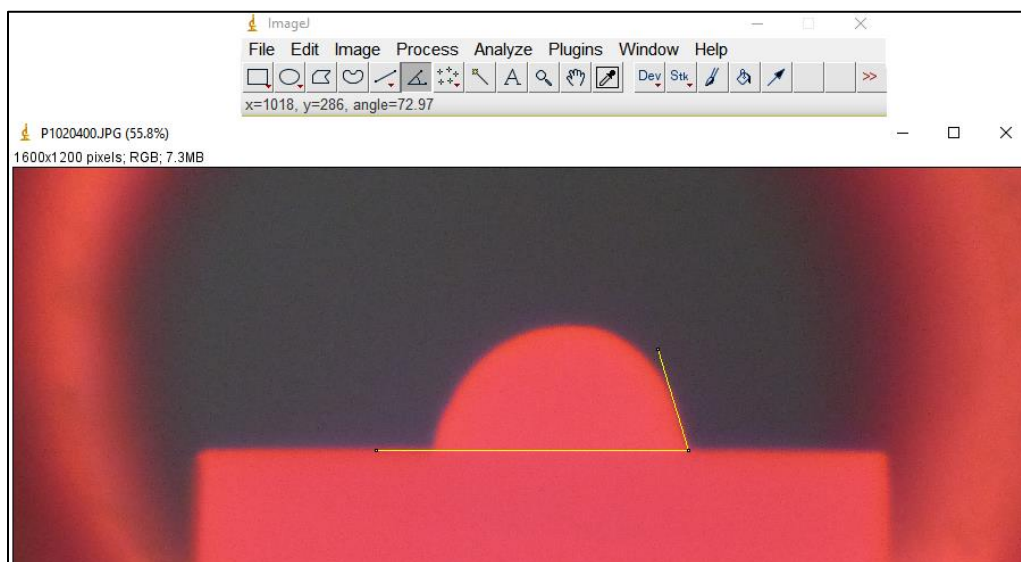


Figura 14 - Interface da ferramenta *Angle Tool* do programa *Image J*. Fonte: próprio autor.

No ensaio de molhabilidade em função da temperatura foram analisados 9 sistemas formados pela combinação de vidrados e cerâmicas de base com diferentes concentrações de resíduo, conforme distribuição do planejamento fatorial 2^2 .

Após o estudo da molhabilidade em função da temperatura, foram realizados os ensaios de molhabilidade em função do tempo para os vidrados V1, V2 e V3 sobre a cerâmica de base AR50. Foi considerada uma isoterma de 1000 °C e o tempo final do ensaio foi de 20 minutos.

Esta temperatura e tempo final foram escolhidos com o intuito de simular as condições utilizadas em um processo industrial de cerâmica de revestimento.

4.2.4.1 Planejamento experimental

O planejamento fatorial foi utilizado para analisar os ângulos de contato finais obtidos nos experimentos de molhabilidade em função da temperatura, chegando em 1100°C.

O planejamento fatorial é representado por b^k , sendo que “k” representa o número de fatores e “b” o número de níveis escolhidos. Portanto, trata-se de um planejamento fatorial do tipo 2^2 , pois contém 2 fatores (c_1 e c_2) e 2 níveis (para c_1 são 40% e 60% de resíduo na base cerâmica; para c_2 são 40% e 50% de resíduo no vidrado).

A fim de sintetizar o planejamento foram definidos os fatores c_1 concentração de resíduo na base cerâmica e c_2 concentração de resíduo no vidrado, e os níveis, (-) diminuição na concentração resíduo e (+) aumento na concentração resíduo. Os experimentos foram numerados de 1 a 9, pois os 5 últimos se tratam da repetição no ponto central, porém, todos experimentos serão realizados em ordem aleatória. O planejamento está apresentado nas Tabela 4 e Tabela 5.

A distribuição dos experimentos pode ser explicada por uma representação geométrica no plano cartesiano, onde CR1, CR2, CR3 e CR4 representam as diferentes composições de cerâmicas revestidas com vidrado, e o ponto central é dado por 5 réplicas, que constituem as amostras CR5 a CR9 (Figura 15). A nomenclatura CR1-CR9 estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de cerâmica de revestimento.

Amostras	Base cerâmica	Vidrado
CR1	AR40	V1
CR2	AR40	V3
CR3	AR60	V1
CR4	AR60	V3
CR5	AR50	V2
CR6	AR50	V2
CR7	AR50	V2
CR8	AR50	V2
CR9	AR50	V2

Tabela 5 - Planejamento experimental com réplicas no ponto central.

Experimento	C ₁	C ₂
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0

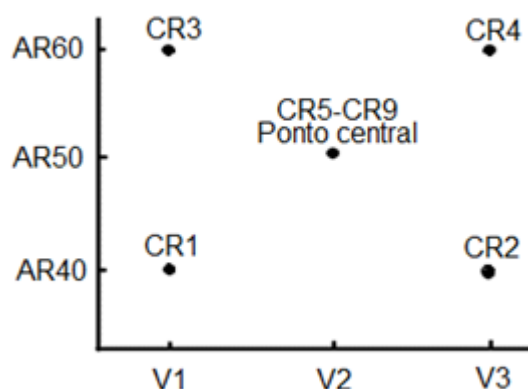


Figura 15 - Representação geométrica no plano cartesiano do planejamento experimental utilizado para as diferentes composições de cerâmica com vidro. Fonte: próprio autor.

4.2.4.2 Tratamento dos dados experimentais

Os ângulos de contato finais obtidos em função da temperatura foram analisados por meio da Tabela de Análise da Variância (ANOVA) para verificar qual ou quais variáveis independentes (fatores) apresentam interferência significativa na variável resposta (ângulo de contato) ou se a interferência decorre da interação entre as variáveis. A ANOVA das variáveis independentes c_1 e c_2 estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – ANOVA das variáveis independentes.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma	F
c_1	SS_{c_1}	$a-1$	MS_{c_1}	MS_{c_1}/MSe
c_2	SS_{c_2}	$b-1$	MS_{c_2}	MS_{c_2}/MSe
c_1c_2	$SS_{c_1c_2}$	$(a-1)(b-1)$	$MS_{c_1c_2}$	$MS_{c_1c_2}/MSe$
Curvatura	SS_{cur}	1	MS_{cur}	MS_{cur}/MSe
Erro	SS_e	$ab(n-1)$	MSe	
Total	SS_t	$Abn-1$		

Sendo,

$$SSc1 = \frac{1}{c_2 n} \sum y_{i...}^2 - \frac{y^2}{c_1 b n} \quad (10)$$

$$SSc2 = \frac{1}{c_1 n} \sum y_{i...}^2 - \frac{y^2}{c_1 b n} \quad (11)$$

$$SSc1c2 = \frac{1}{n} \sum \sum y_{i...}^2 - \frac{y^2}{c_1 c_2 n} - SSc1 - SSc2 \quad (12)$$

$$SScur = \frac{n_f n_c (y_f - y_c)}{n_f + n_c} \quad (13)$$

$$MS = \frac{SS}{GL} \quad (14)$$

Onde a e b são os números de níveis para cada fator c_1 e c_2 ; e n é o número de repetições.

Posteriormente foi proposto um modelo matemático linear empírico utilizando o método dos mínimos quadrados para predição do quanto a variação na concentração do resíduo interfere no ângulo de contato. Esse modelo matemático foi analisado quanto à significância da regressão pela ANOVA, apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - ANOVA da regressão linear.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma	F
Regressão	SSR	p-1	MSR	MSR/MSe
Resíduos	SSr	n-p	MSr	
Falta de ajuste	SSfj	m-p	MSfj	$MSfj/MSe$
Erro	SSe	n-m	MSe	
Total	SSt	n-1		

Sendo:

$$SSR = \sum \sum (y_{estimado} - y_{médio})^2 \quad (15)$$

$$SSr = \sum \sum (y - y_{estimado})^2 \quad (16)$$

$$SSfj = \sum \sum (y_{estimado} - y_{médio})^2 \quad (17)$$

$$SSe = \sum \sum (y - y_{médio})^2 \quad (18)$$

$$MS = \frac{SS}{GL} \quad (19)$$

Onde p é o número de parâmetros do modelo, m é o número de níveis distintos de cada variável independente e n é o número de repetições.

4.2.5 Produção e caracterização das cerâmicas de revestimento

As cerâmicas de revestimento foram preparadas a partir das bases cerâmicas AR40, AR50 e AR60 e dos vidrados V1, V2 e V3, já citados neste trabalho. A suspensão de vidrado foi adicionada à base cerâmica com o auxílio de um pincel, formando uma fina camada superior.

4.2.5.1 Sinterização peças cerâmicas

As misturas AR40, AR50 e AR60 prensadas e cobertas pelas suspensões de vidrado V1, V2 e V3 foram sinterizadas em monoqueima, em um forno elétrico do tipo Mufla de alta temperatura da Fortelab modelo ME1700/10 a 1100°C e resfriadas naturalmente dentro do forno. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto, com isothermas de 20 minutos em 150 °C e 500 °C. As temperaturas e os

tempos de aquecimento durante a sinterização do revestimento cerâmico também são representados pela Figura 17.

4.2.5.2 Análise visual

As cerâmicas de revestimento produzidas foram analisadas visualmente. Essa análise visual foi proposta baseando-se na NBR 13818 com destaque para:

- a) espalhamento do vidrado;
- b) trincas;
- c) formação de bolhas;
- d) manchas;
- e) depressões.

Utilizando-se a mesma iluminação, o observador deve se posicionar a 1 m de distância do painel em que se encontram as amostras. A preparação do painel e a avaliação deve ser realizada pela mesma pessoa.

4.2.5.3 Resistência ao ataque químico

Para a análise da resistência ao ataque químico, as superfícies das amostras foram limpas previamente com álcool etílico e expostas por 24 horas em solução de cloreto de amônia (100 g/L) e solução de ácido clorídrico 3% (v/v), conforme a Figura 16.

A análise da superfície foi realizada por meio do método do grafite e por inspeção visual, conforme indica a NBR 13818 (ABNT, 1997).

A inspeção visual foi feita buscando-se defeitos aparentes como manchas e perda de brilho na peça.

Caso não sendo possível observar tais imperfeições, aplica-se o método do grafite. No método do grafite, foram feitos traços retos com um lápis de dureza HB na superfície ensaiada e na não ensaiada. Tentou-se remover os traços com um pano umedecido, a partir disto a classificação foi feita, também de acordo com a norma vigente.

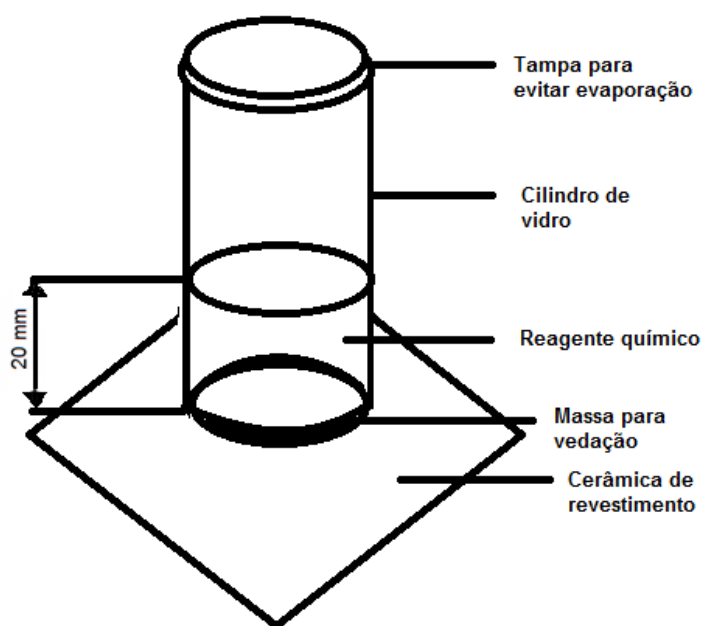


Figura 16 - Aparato experimental para teste de resistência ao ataque químico. Fonte: próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da cerâmica de base

Neste tópico estão apresentados os resultados de caracterização dos pós, que foram utilizados na preparação das cerâmicas de base e das cerâmicas após sinterização.

5.1.1 Composição mineralógica

A Figura 17 mostra o difratograma de Raios X do resíduo e das composições AR40 e AR60.

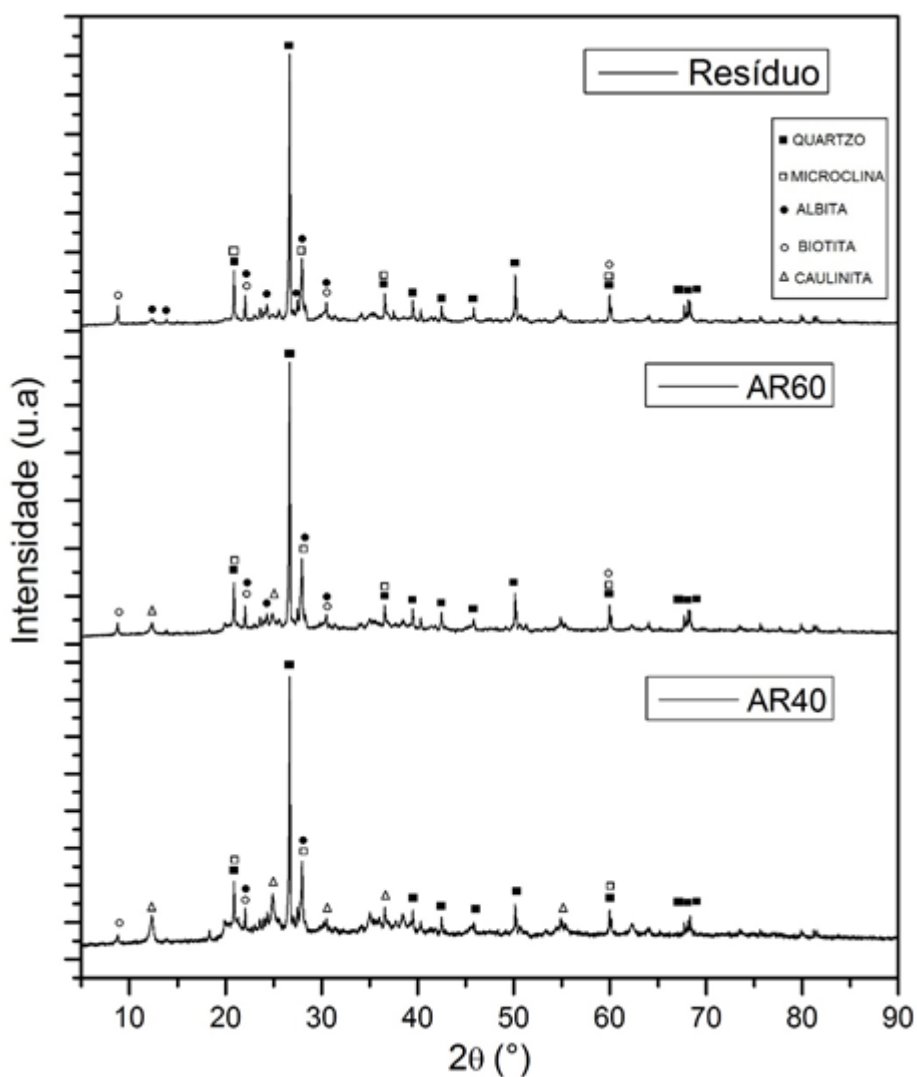


Figura 17 - Difratograma de raios X do resíduo e das composições AR40 e AR60.

Foram identificados picos característicos de quartzo (SiO_2) em maior intensidade. Também foram identificados caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), microclina (KAlSi_3O_8) e biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$).

Os minerais argilosos como a caulinita são responsáveis pela alta plasticidade das massas cerâmicas, pois suas partículas são relativamente pequenas e podem ser envolvidas por moléculas de água adsorvida em sua superfície, causando um efeito lubrificante entre elas (SANTOS *et al.*, 2012). Já a biotita, quartzo e albita (feldspato) tendem a reduzir a plasticidade.

Ao se tratar de uma argila com características altamente plásticas, a adição de resíduo de rochas ornamentais se mostra um fator positivo, pois diminui a presença das caulinitas. Quanto maior o limite de plasticidade, maior a quantidade de água necessária na etapa de conformação, maior energia necessária na etapa de sinterização, sendo interessante que a plasticidade esteja dentro da faixa de valores entre 15-30% (MACEDO, 1997).

5.1.2 Distribuição granulométrica

A Figura 18 apresenta o gráfico da fração da massa acumulada em função do diâmetro das partículas.

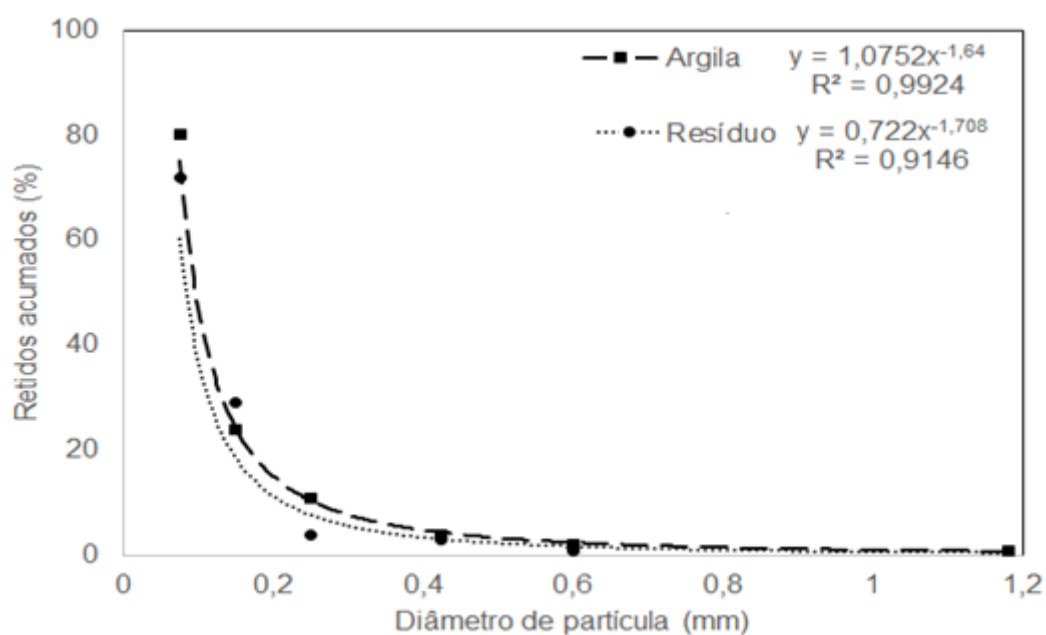


Figura 18 - Distribuição de tamanho de partícula da argila e do resíduo.

A distribuição granulométrica das duas amostras analisadas, argila e resíduo, são similares. A similaridade da distribuição granulométrica das matérias primas favorece a mistura dessas em aplicação como massa cerâmica (REIS *et al.*, 2015).

A granulometria das matérias-primas interfere em diversas propriedades como, por exemplo, plasticidade da massa, taxas de sinterização, absorção de água, porosidade e densidade. Muitas vezes a baixa granulometria é fundamental para certos processos, sendo assim, obtida por meio de operações de moagem.

Verifica-se, pelo comportamento da distribuição de tamanho de partículas, que cerca de 21% do material que constitui a argila analisada passou na peneira de 0,075 mm. O resíduo de rochas ornamentais apresentou menor granulometria, pois aproximadamente 28% do material passou nessa mesma peneira de 0,075 mm, mostrando que sua utilização é positiva, pois minimizaria o tamanho de partícula da mistura final. Aproximadamente 50% do material possui tamanho de partículas menores que 0,1 mm.

5.1.3 Limites de Atterberg e Índice de Plasticidade

A Figura 19 apresenta os limites de Atterberg e o Índice de Plasticidade das misturas. Valores entre 30 a 60% para o Limite de Liquidez das argilas são recomendados para produção de cerâmica de revestimento (MACEDO, 1997). As composições apresentaram valores de limite de liquidez entre 28 e 38%, ou seja, bem próximo ao limite inferior permitido pela referida norma. A composição AR60 apresentou um valor abaixo do limite, porém muito próximo. O gráfico semilogarítmico obtidos nos ensaios de limite de liquidez para a mistura AR40 estão apresentados na Figura 20, representando todas as gráficas obtidos nesse ensaio.

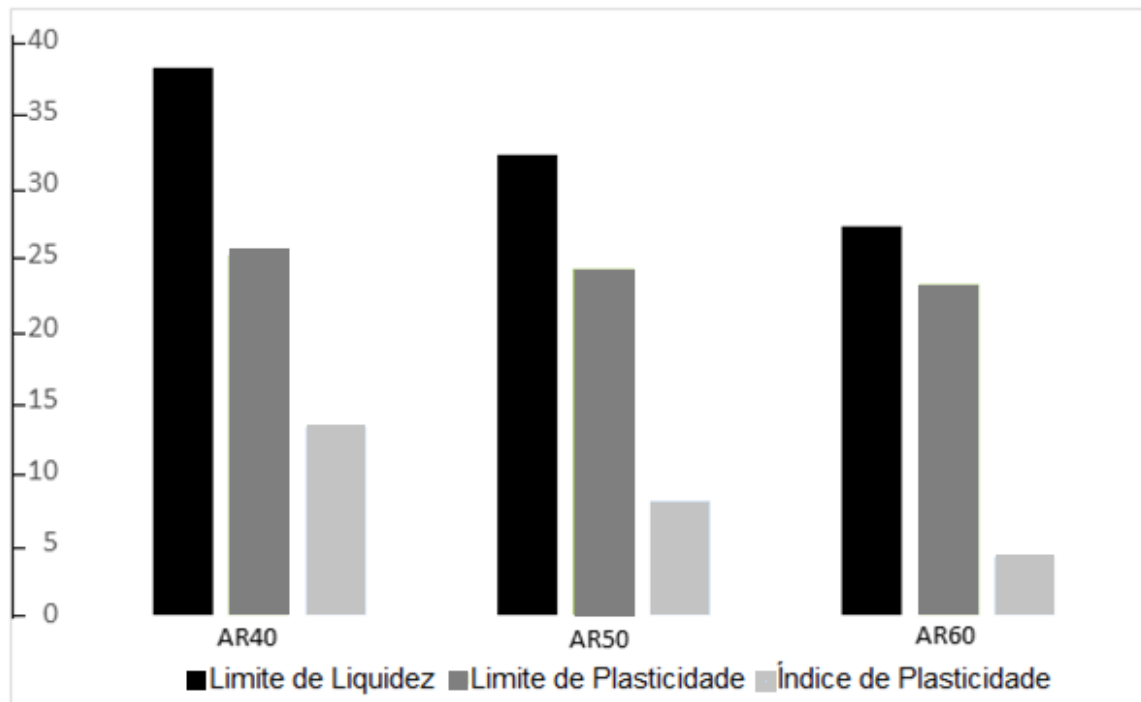


Figura 19 - Valores de Limites de Atterberg e Índices de Plasticidade das misturas.

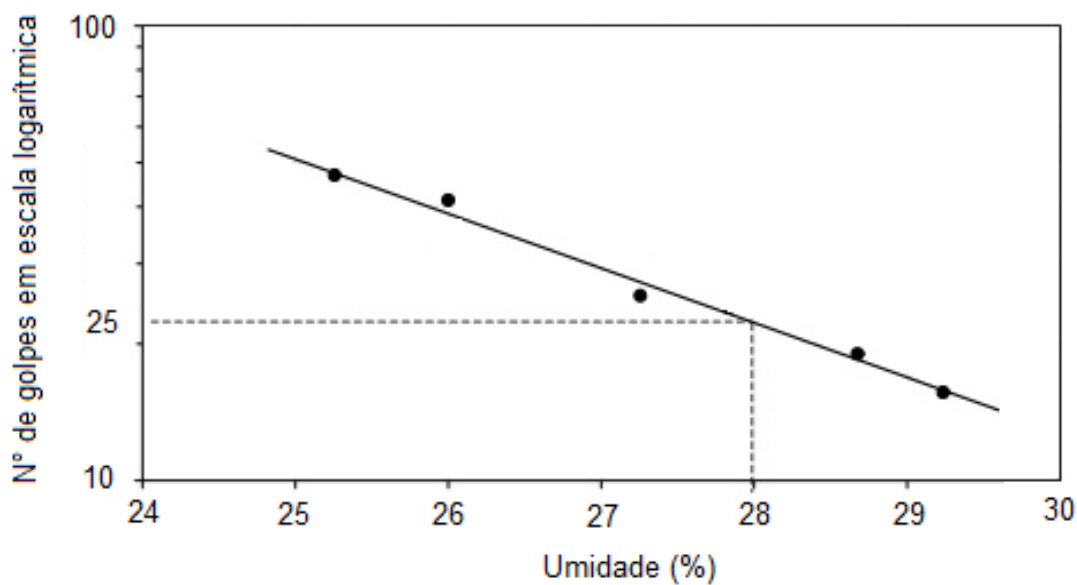


Figura 20 - Gráfico semilogarítmico para determinação do Limite de Liquidez para a mistura AR40.

O Limite de Plasticidade indica a quantidade mínima de água que a massa cerâmica deve conter para ser moldada; abaixo desse limite a massa cerâmica se torna quebradiça. Foram obtidos resultados de limite de plasticidade entre 23 a 25% para

as composições estudadas. Valores entre 15 a 30% são indicados para cerâmica estrutural para o processo de extrusão (SANTOS *et al.*, 2012).

Esses dois índices são inversamente proporcionais à concentração de resíduo, assim como em outros trabalhos relatados na literatura (TORRES *et al.*, 2009; FONSECA *et al.*, 2013; SIVRIKAYA *et al.*, 2015)

Embora seja inversamente proporcional, as composições AR40, AR50 e AR60 obtiveram valores próximos tanto para limite de plasticidade quanto para limite de liquidez, indicando que a variação da concentração entre 40 e 60% de resíduo não causa significativa modificação em suas características.

O Índice de Plasticidade é a diferença entre o Limite de Plasticidade e o Limite de Liquidez. É importante que não seja muito baixo, pois se tornará mais difícil determinar a quantidade de água para adicionar na massa cerâmica. Os índices de plasticidade aceitáveis para a massa cerâmica situam-se entre 10 e 34% (SANTOS *et al.*, 2012). Apenas a composição AR40 ficou dentro dos valores recomendados, porém as outras obtiveram valores próximos ao recomendado. Desta forma, estas composições podem ser utilizadas para fabricação de cerâmica.

Esses resultados são influenciados pelas propriedades de cada argila utilizada na massa cerâmica. Em argilas com maiores limites de plasticidade a adição de resíduo poderia ser usado como um componente para melhorar sua capacidade de trabalho ou controlar a plasticidade ideal para tipos específicos de moldagem.

5.1.4 Retração linear

A Figura 21 apresenta os valores de retração linear decorrente da sinterização das placas cerâmicas.

Os valores de retração das placas cerâmicas obtidos estão entre 5,5 e 6,1%. Estes valores foram semelhantes aos reportados por Rodrigues *et al.* (2012). Há uma tendência de redução na retração linear à medida em que se aumenta a concentração de resíduo nas massas cerâmicas, corroborando resultados da literatura (RODRIGUES *et al.* 2012; REIS *et al.*, 2015).

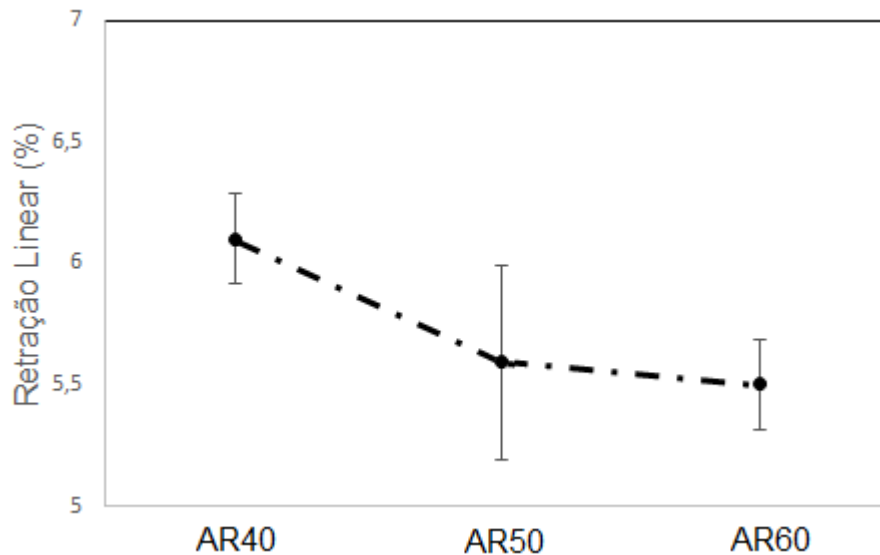


Figura 21 - Retração linear das placas cerâmicas devido à sinterização.

A adição de resíduo de rocha ornamental confere maior estabilidade dimensional, o que pode reduzir os defeitos internos e superficiais dos produtos cerâmicos, possivelmente explicado pela alta quantidade de compostos silicáticos presentes no resíduo, causando diminuição nos efeitos da retração (REIS *et al.*, 2015).

O resíduo de rocha ornamental utilizado neste trabalho é proveniente do tear de fio diamantado, ou seja, contém baixas concentrações de ferro por ser livre de granalha. A alta concentração de ferro na massa cerâmica pode ocasionar o efeito da piropasticidade na sinterização. O efeito da piropasticidade é caracterizado por uma deformação que ocorre devido à formação de um excesso de fase líquida durante a sinterização do material (TUNSEL *et al.*, 2011). Assim o aumento da fração de resíduo implicou na redução desse efeito, reduzindo a concentração de óxido de ferro na massa cerâmica, que promove maior estabilidade dimensional nas peças (TORRES *et al.*, 2009).

5.1.5 Absorção de água

A Figura 22 mostra os resultados para absorção de água das placas cerâmicas após etapa de sinterização.

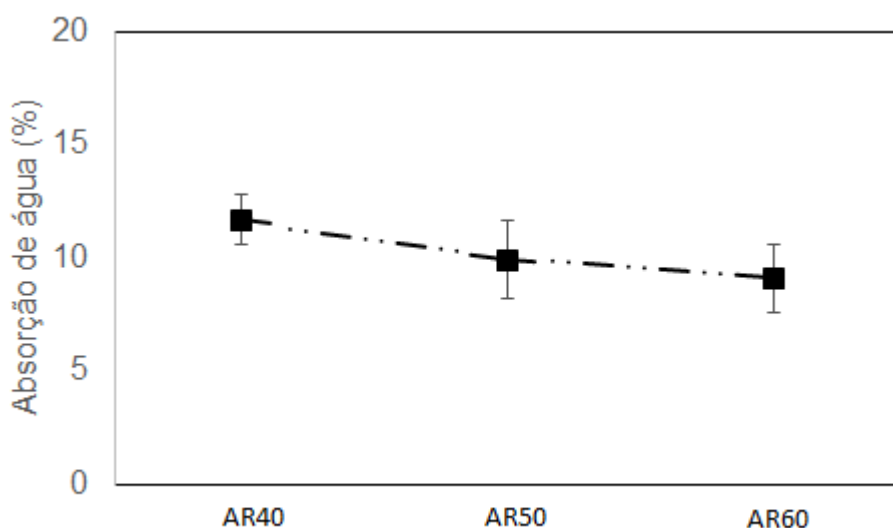


Figura 22 - Densidade relativa e absorção de água das composições AR40, AR50 e AR60.

Os resultados apresentam valores de absorção de água entre 9 e 12%. De acordo com a NBR 13818 (ABNT, 1997), o limite para classificação das cerâmicas de revestimento entre semi-porosa e porosa é 10%. Não foi apresentada significativa variação de absorção de água com o aumento da concentração de resíduo. Esse comportamento é semelhante ao encontrado por Reis *et al.* (2015).

De acordo com a NBR 15270-2 (ABNT, 2005), o índice máximo de absorção de água indicado para bloco cerâmico é de 22% e, segundo a NBR 13582 (ABNT, 1996), o índice máximo de absorção de água indicado para telhas do tipo romana é de 18%. Todas as composições estudadas apresentam valores menores de absorção de água quando comparado aos valores permitidos para telhas e blocos, abrindo a possibilidade de inserção do resíduo na massa cerâmica para constituir esses produtos.

5.1.6 Densidade

A Tabela 8 mostra os valores de massa específica real (ρ), massa específica aparente (ρ_a) e densidade relativa (DR) para as composições AR40, AR50 e AR60.

Tabela 8 - Massa específica real (ρ), massa específica aparente (ρ_a) e densidade relativa (DR) das composições AR40, AR50 e AR60.

Composições	AR40	AR50	AR60
ρ (g/cm ³)	2,351	2,355	2,355
ρ_a (g/cm ³)	1,827± 0,071	1,833± 0,067	1,835± 0,052
DR (%)	77,8	78,0	78,1

Os valores encontrados para a massa específica real das composições foram próximos, cerca de 2,35 g/cm³.

Densidades relativas de aproximadamente 78% indicam que as cerâmicas de base são compactas e possuem aproximadamente 22% de porosidade.

O ligeiro aumento da massa específica aparente com o aumento da concentração de resíduo pode estar relacionado ao fato de que, durante a sinterização, ocorre perda de massa (evaporação de água, decomposição de possíveis carbonatos e compostos orgânicos), associado à diminuição do volume devido ao rearranjo das partículas, devido à formação de algumas fases líquidas de componentes presentes no resíduo. De acordo com Oliveira (2012), o aumento da concentração de feldspatos na cerâmica diminui a porosidade. Desta forma, sendo o resíduo composto por feldspatos, sua adição proporciona a diminuição da porosidade e o aumento da densidade relativa

Para a utilização do método da gota séssil no estudo da molhabilidade, que será discutido no item 5.6, o substrato não pode ser muito poroso, podendo apresentar análise classificada apenas como qualitativa, interferindo na reprodutibilidade dos resultados. Quando o material é poroso o líquido penetra nos poros e torna a medição do ângulo de contato imprecisa (LONG *et al.*, 2005). Dessa forma, esses resultados são positivos para a realização dos ensaios de molhabilidade.

5.1.7 Composição mineralógica pós sinterização

A Figura 23 mostra o difratograma de Raios X da base cerâmica (AR40) após sinterização.

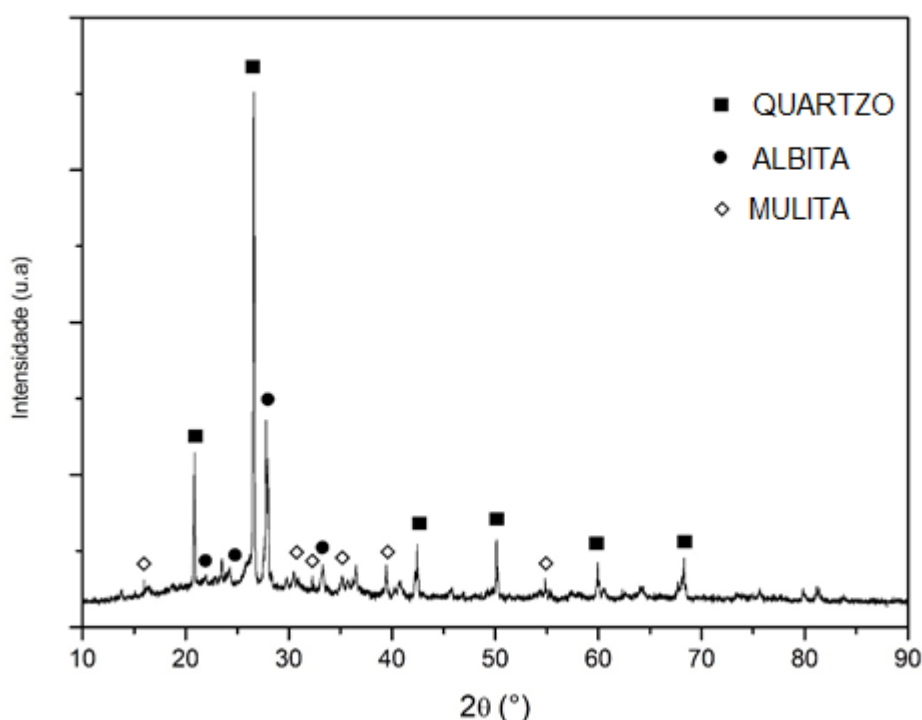


Figura 23 - Difratograma da cerâmica de base (AR40) sinterizada.

Foram identificados picos característicos de quartzo, em maior intensidade, e albita assim como observado no item 5.1.1, e picos característicos de mulita.

A ausência de picos característicos da caulinita, encontrados antes da sinterização, indica sua transformação para metacaulinita amorfa, provavelmente ocorrida na faixa de temperatura entre 450 e 600 °C (SANTOS, 1975).

A partir da temperatura de 1050 °C espera-se o desaparecimento de algumas fases e também o aparecimento de mulita (PESSANHA JUNIOR, 2009). A mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita. A mulita apresenta grande importância como material para cerâmicas tradicionais e avançadas devido às suas propriedades térmicas e mecânicas favoráveis (SCHNEIDER *et al.*, 2008).

5.2 Molhabilidade

Neste tópico estão apresentadas as análises da molhabilidade por meio do estudo da variação do ângulo de contato durante a fusão do vidro sobre a cerâmica vermelha.

A Figura 24 apresenta imagens da evolução do formato da gota de vidro sobre uma placa de cerâmica vermelha durante o ensaio de molhabilidade para a amostra CR1 e representa todos os experimentos realizados neste trabalho para o sistema vidrado-cerâmica vermelha. No início do experimento o vidrado apresenta cantos retos, e após a fusão começa a arredonda-los. A partir de aproximadamente 980 °C, percebe-se um ângulo de contato de 90°, e a partir dessa temperatura considera-se que ocorre molhamento do vidrado na cerâmica vermelha. Quanto menor for o valor do ângulo de contato, maior é o espalhamento do vidrado sobre a cerâmica vermelha. Isto vai se procedendo até que atinja o equilíbrio termodinâmico, ou seja, mesmo que aumente a temperatura o valor do ângulo de contato não irá diminuir.

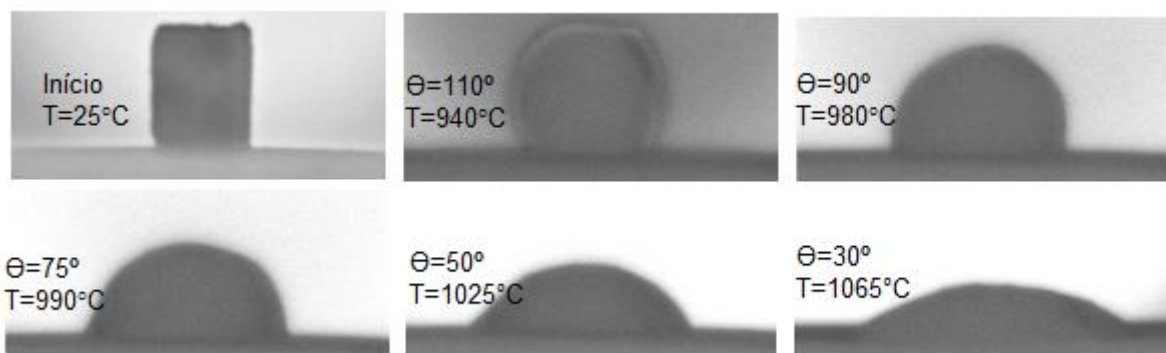


Figura 24 - Imagens da evolução do formato da gota de vidro sobre uma placa de cerâmica vermelha durante o ensaio de molhabilidade para a amostra CR1.

5.2.1 Ângulo de contato em função da temperatura

O efeito da temperatura para o sistema vidrado-cerâmica vermelha pode ser observado na Figura 25, que apresenta a variação do ângulo de contato com a temperatura para as amostras CR1, CR2, CR3 e CR4 e para os pontos centrais (CR5 a CR9, para obtenção da média e desvio padrão).

Em todas as curvas de molhabilidade há diminuição do ângulo de contato com o aumento da temperatura, assim como descrito em outros trabalhos que utilizam sistemas diversos (LUZ *et al.*, 2006; EUSTATHOPOULOS *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2006)

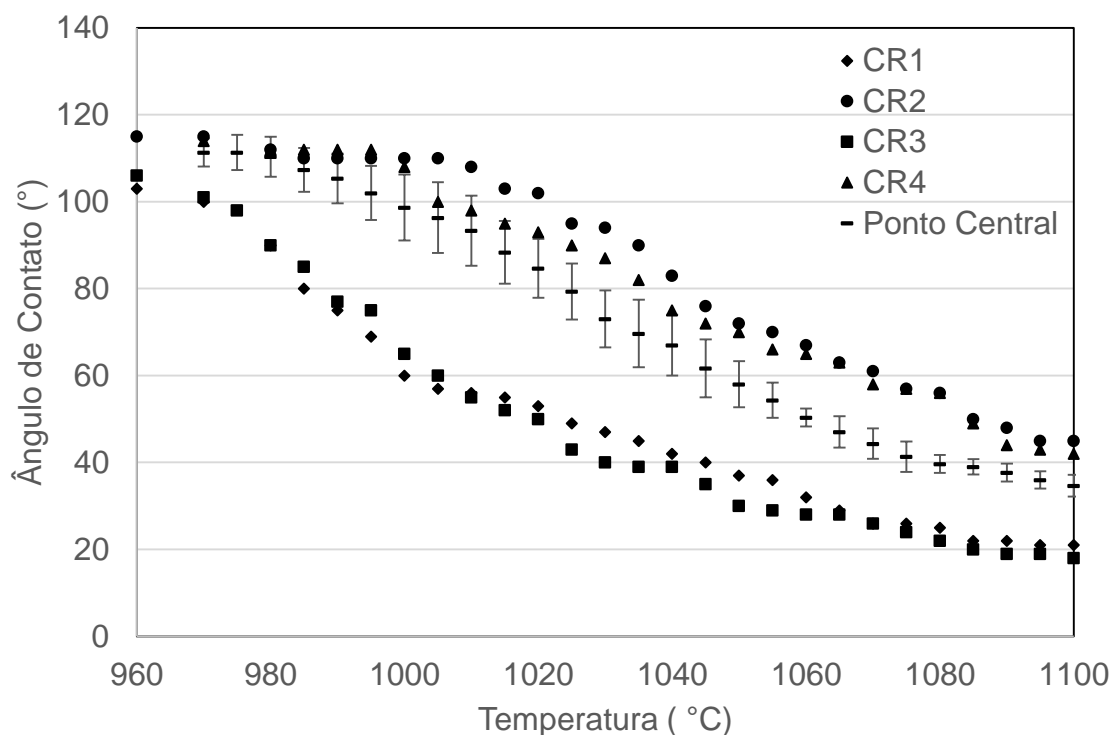


Figura 25 - Variação do ângulo de contato em função da temperatura para as amostras CR1, CR2, CR3, CR4 e Ponto Central em função da temperatura.

Nas amostras CR1 e CR3, que possuem a cerâmica de base com respectivamente 40 e 60% de resíduo e o vidrado V1 (com maior porcentagem de fundentes no resíduo), o ângulo de contato final foi menor (na temperatura de 1100°C) do que nas demais amostras (CR2, CR4 e Ponto Central). Isso indica que a quantidade de fundente no vidrado tem influência significativa na molhabilidade em cerâmica vermelha.

As curvas CR1 e CR3 apresentam comportamento de molhabilidade semelhante, sendo que a CR3 tem espalhamento ligeiramente superior ao da amostra CR1. Isso é atribuído à maior porcentagem de resíduo na composição da cerâmica de base, que proporciona maior afinidade química ao vidrado, por semelhança de composição. Essa similaridade também é observada nas amostras CR2 e CR4, e novamente, a CR4 apresenta espalhamento ligeiramente superior ao da amostra CR2, por possuir maior quantidade de resíduo na composição da cerâmica vermelha.

Vale ressaltar que os resíduos de rochas ornamentais possuem silicatos hidratados e feldspatos em sua composição. Esses feldspatos atuam como fundentes na cerâmica de base e, devido à sua boa mobilidade atômica, melhora a interação com o vidrado

fundido durante o ensaio de molhabilidade, mesmo que não tão representativo nos resultados finais quanto a influência da concentração de resíduos no vidro.

Os feldspatos agregam ao vidro os denominados modificadores. Os modificadores são componentes de ligação iônica (CaO e NaOH), que proporcionam diminuição na temperatura de fusão por promover a descontinuidade na rede dos vidroformadores e a redução da viscosidade, melhorando o espalhamento do vidro. Os vidroformadores (SiO_2 , Al_2O_3 e H_3BO_3) possuem elevadas forças de ligação covalente. Desta forma, ao diminuir a concentração de resíduo, que é majoritariamente composto por SiO_2 , no vidro, pode-se observar a diminuição do ângulo de contato para uma certa temperatura.

A Tabela 9 apresenta os valores de ângulos finais (na temperatura de 1100 °C) para os sistemas estudados.

Tabela 9 – Ângulos de contato finais dos vidrados sobre as cerâmicas de base em todos os tratamentos estudados em função da temperatura.

Amostras	Ângulo de contato (°)
CR1	21
CR2	45
CR3	18
CR4	42
CR5	37
CR6	35
CR7	32
CR8	37
CR9	36

Os sistemas estudados apresentam molhabilidade dos vidrados (compostos de resíduo de rochas ornamentais) nas cerâmicas de base (também compostas por resíduos de rochas ornamentais), com valores de ângulos de contatos menores que 45°.

A Tabela 10 mostra os resultados referentes à ANOVA, com um nível de significância de 0,95, dos fatores concentração de resíduo na base cerâmica, concentração de resíduo no vidro e da interação entre ambos os fatores.

Tabela 10 - ANOVA das variáveis independentes.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma	F _{calculado}	F _{tabelado}
c1	12,25	1	12,25	7,77778	12,22
c2	552,25	1	552,25	350,6349	
c1c2	0,25	1	0,25	0,15873	
Curvatura	18,05	1	18,05	11,46032	
Erro	6,3	4	1,575		
Total	589,1	8	73,6375		

O fator c_1 , concentração de resíduo na base cerâmica, apresentou baixo valor de F ($F_{\text{calc}}=7,77$) e pouca significância em relação ao ângulo de contato, enquanto o fator c_2 , concentração de resíduo no vidrado, apresentou alto valor de F ($F_{\text{calculado}} = 350,63$) e, conseqüentemente, influência estatisticamente significativa na molhabilidade. Foram também obtidos valores de $F_{\text{calculado}}$ para curvatura e interação entre as variáveis (c_2c_1) menores que os tabelados, indicando, respectivamente, que se trata de um fenômeno de primeira ordem e que não há interação entre as variáveis.

Para se obter um modelo matemático empírico que represente o fenômeno estudado, foi proposto um modelo linear, representado pela Equação 20.

$$a = \alpha_0 + \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \varepsilon \quad (20)$$

Em que a corresponde ao ângulo de contato e ε corresponde ao erro aleatório experimental. Os parâmetros α_0 , α_1 e α_2 são do modelo, e as variáveis c_1 e c_2 representam os fatores.

Para determinar os valores dos parâmetros deve-se ajustar a Equação 20 aos valores (ângulo de contato, c_1 , c_2) obtidos em cada experimento (por exemplo, CR1 possui ângulo final $\theta_{1100^\circ\text{C}} = 21^\circ$, $c_1 = 60\%$ e $c_2 = 40\%$). Isto é, necessita-se resolver um sistema de 9 equações, onde cada equação contém valores de ângulo, c_1 , c_2 , e cujas incógnitas são α_0 , α_1 e α_2 . Esse sistema pode ser representado de forma compacta por uma única equação matricial genérica (Equação 21).

$$\mathbf{A} = \mathbf{X} \mathbf{B} + \mathbf{e} \quad (21)$$

Em que

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_9 \\ a_9 \\ \dots \\ a_9 \end{bmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & X_1 & X_1^2 \\ 1 & X_2 & X_2^2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_9 & X_9^2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{e} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_9 \end{bmatrix}$$

A maneira tradicional de conseguirmos ajustar uma reta aos pontos experimentais é localizá-la de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, razão pela qual esse método é chamado de ajuste por mínimos quadrados. Para que o valor do somatório do erro seja mínimo, é preciso que suas derivadas em relação a α_0 , α_1 e α_2 se anulem. A partir das equações obtidas, pode-se calcular α_0 , α_1 e α_2 resolvendo uma única equação matricial (Equação 22), onde a matriz \mathbf{X}^t é a matriz \mathbf{X} transposta.

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (22)$$

Obtendo-se os valores de α_0 , α_1 e α_2 ao resolver a Equação 22 pode-se, enfim, escrever a Equação 23, que representa o fenômeno estudado.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 33 \\ 1,75 \\ 11,75 \end{bmatrix}$$

$$a = 33 - 1,75 c_1 + 11,75 c_2 \quad (23)$$

Pode-se observar que o parâmetro α_2 se apresenta 6,7 vezes maior que o parâmetro α_1 , mostrando ter maior interferência na variável resposta, convalidando os resultados da Tabela 9.

Com esse modelo matemático pode-se prever o ângulo de contato final em função das concentrações, c_1 , concentração de resíduo na base cerâmica, e c_2 , concentração de resíduo no vidrado, para um processo de aumento de temperatura até 1100°C utilizando esse sistema, na otimização da utilização de resíduos nos produtos cerâmicos antes da realização dos experimentos.

A análise dos resíduos é fundamental para avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo matemático. O método mais usado para essa avaliação numérica é a Análise da Variância do Modelo, mostrada na Tabela 11. O R^2 é obtido pela Equação 24, o

qual indica que 88,57% da variação é explicada pelo modelo matemático, se mostrando um modelo preditivo eficaz.

$$R^2 = \frac{\text{Soma dos quadrados da regressão}}{\text{Soma dos quadrados total}} \quad (24)$$

Tabela 11 - ANOVA da regressão linear.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média da Soma
Regressão	574,4856	2	287,2428
Resíduos	37,0485	6	6,17475
Falta de ajuste	11,8485	2	5,92425
Erro	25,2	4	6,3
Total	648,5826	8	81,07283

5.2.2 Ângulo de contato em função do tempo

A Figura 26 apresenta o comportamento do ângulo de contato em função do tempo para V1, V2 e V3 em uma cerâmica de base com 50% de resíduo, na isoterma de 1000°C. Neste caso, o ensaio de molhabilidade do vidrado V1 sobre AR50 equivale a um valor aproximadamente intermediário entre CR1 e CR3. Analogamente, V2 equivale aos ensaios de CR5 a CR9, e V3 ao valor intermediário de CR2 e CR4.

Observa-se que a redução do ângulo de contato é maior nos primeiros minutos, com um comportamento exponencial, até que o equilíbrio é atingido, o que acontece em aproximadamente 20 minutos. Esse mesmo comportamento é observado em trabalhos da literatura que utilizam outros sistemas (SHEN *et al.*, 2006).

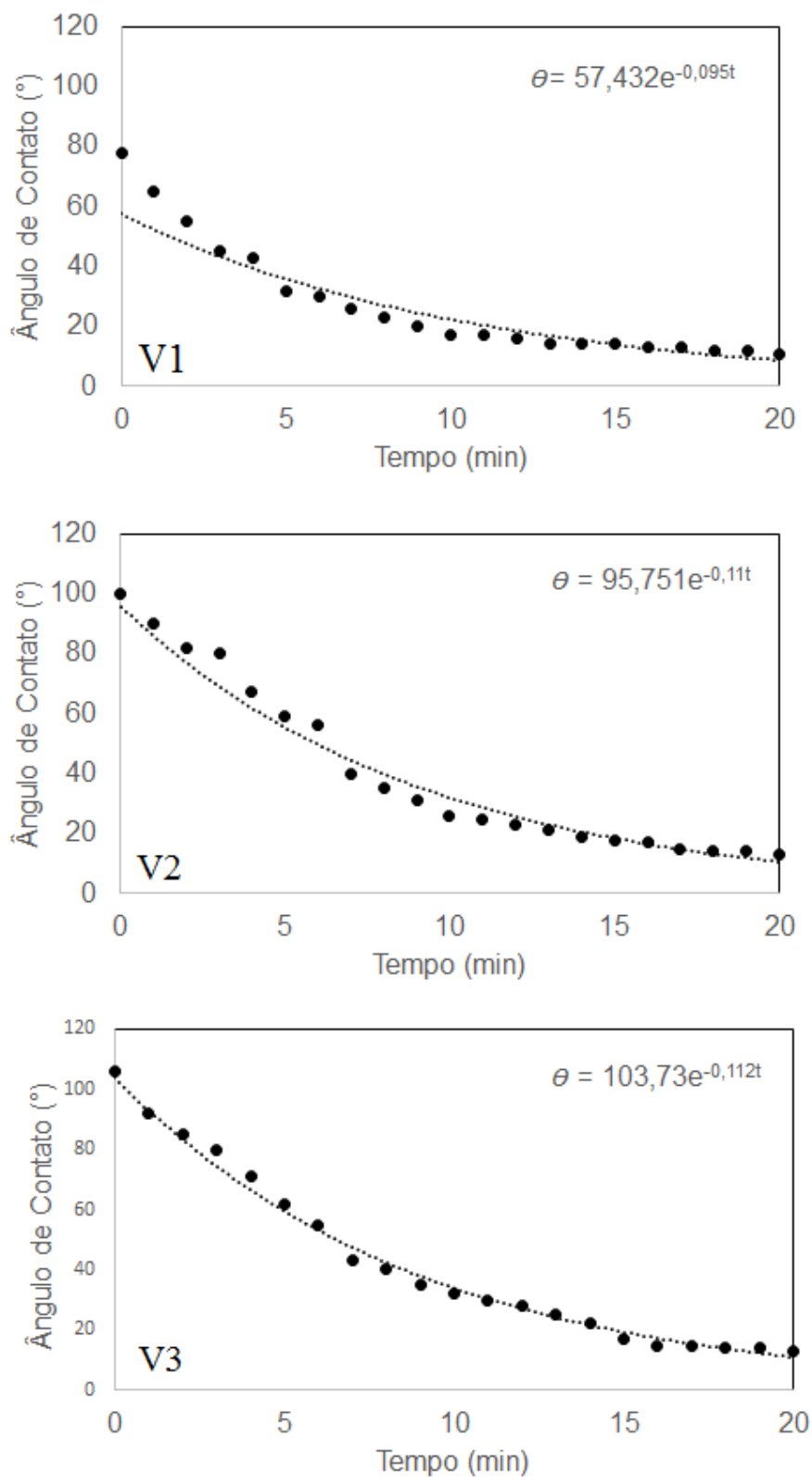


Figura 26 – Variação de ângulo de contato dos vidrados V1, V2 e V3 sobre uma cerâmica vermelha AR50 em função do tempo, na temperatura de 1000°C.

Os valores de ângulo de contato final da Figura 26 foram próximos aos obtidos nos experimentos de molhabilidade em função da temperatura (Figura 25) para as

amostras CR1 e CR3, mas as demais amostras apresentaram maiores valores. Porém, cabe ressaltar que a 1000°C, os ângulos de contato são equivalentes ao do início das curvas da Figura 5, ou seja, para $t = 0$, sendo que V1 apresenta valor ligeiramente menor.

Isto mostra que, embora termodinamicamente o menor valor de ângulo de contato ocorra a 1100°C (Figura 25), estas amostras poderiam obter estes mesmos ângulos de contato, ou até inferiores, após 20 minutos, quando submetidas a 1000°C, conforme mostrado nas respectivas equações indicadas na Figura 26.

Pelas curvas de molhabilidade mostradas na Figura 25, pode-se identificar qual temperatura é mais interessante para ocorrer o espalhamento do vidrado sobre a cerâmica vermelha. Na Figura 26, pode-se inferir quanto tempo levaria para se obter o mesmo espalhamento numa determinada temperatura, trazendo oportunidades de escolhas mais adequadas (composição/temperatura/tempo) para o processamento industrial de cerâmicas de revestimento.

5.3 Análises das cerâmicas de revestimento

Apresenta-se, a seguir, as análises das cerâmicas de revestimento após a sinterização.

5.3.1 Análise visual das cerâmicas de revestimento

Na Figura 27 encontram-se as imagens das superfícies das cerâmicas de revestimento estudadas após sinterização.

Os vidrados apresentaram bom espalhamento na cerâmica de base em todas as situações testadas. Os diferentes tratamentos geraram feições similares, indicando que a quantidade de resíduo entre 40 e 50% em massa na preparação da composição manteve as características do vidrado.

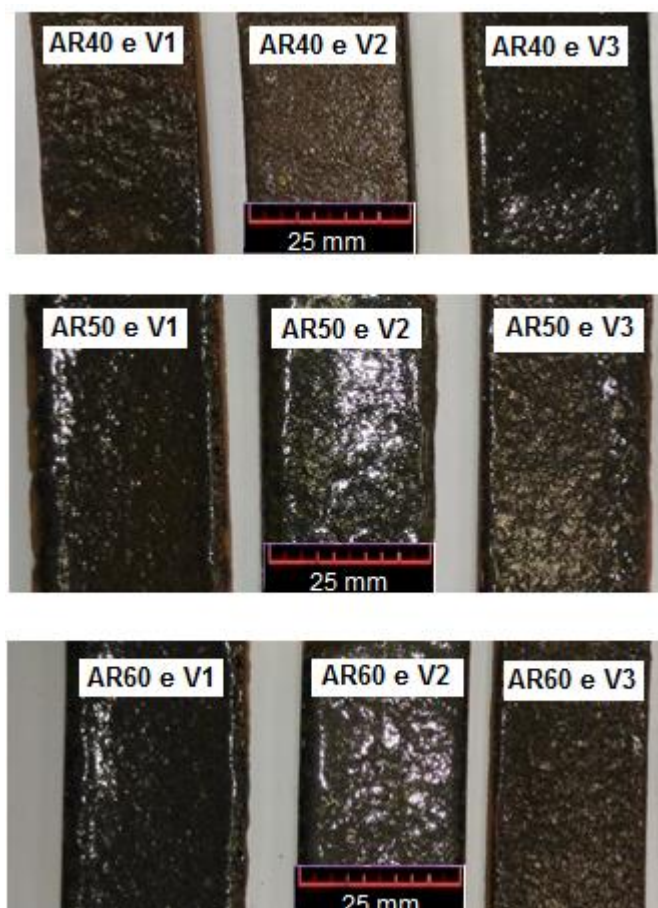


Figura 27 - Comparação visual da superfície das cerâmicas de revestimento.

Em relação à estabilidade das placas, o tratamento que utiliza a cerâmica de base AR40 apresentou, em análise visual, placas sem defeitos de empenamento. As formadas pelas outras cerâmicas de base apresentaram empenamento.

As placas de revestimento cerâmico que mostraram melhores resultados na análise visual, considerando todos os fatores analisados destacados na metodologia (espalhamento do vidrado, trincas, formação de bolhas, manchas, depressões), foram as compostas por cerâmica de base de 40%, independente da composição do vidrado, em destaque na Figura 28, com o vidrado V1 como representativo. Porém, todas as placas cerâmicas produzidas foram consideradas indicadas para o processo de produção industrial.

Alguns vidrados apresentaram cavidades, conforme a Figura 29, devido à formação de bolhas no processo de fusão do vidrado, sendo considerado um parâmetro a ser estudado futuramente, que não foi o objetivo deste trabalho.



Figura 28 - Aspecto visual da cerâmica composta por V1 e AR40.

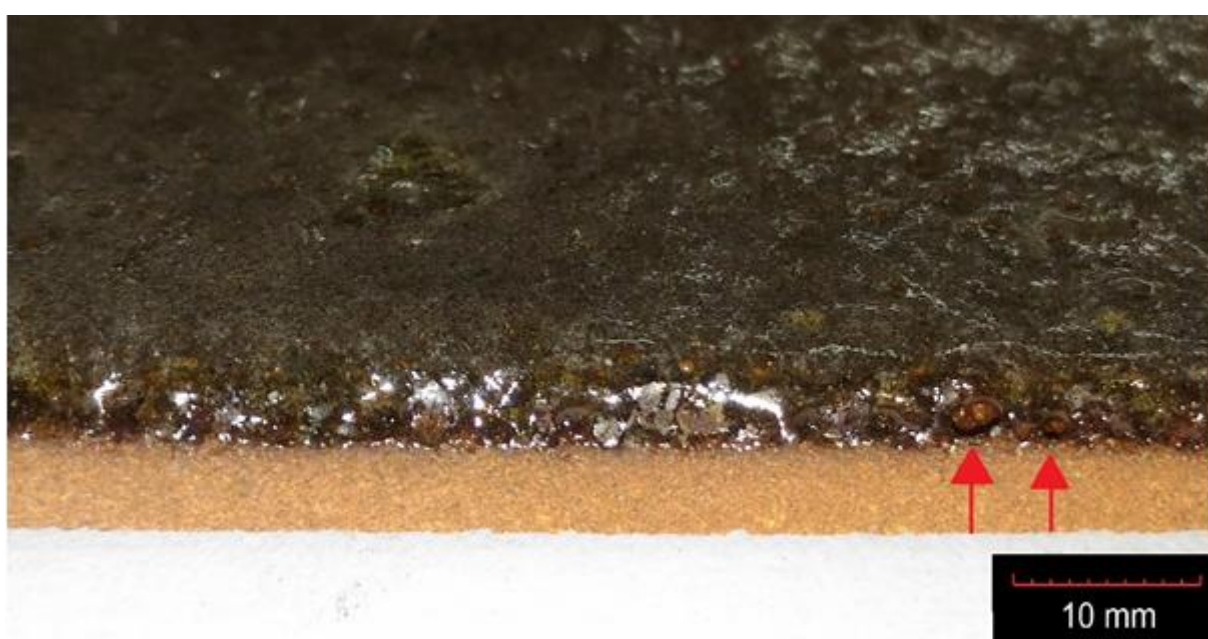


Figura 29 - Cavidades formadas após sinterização.

Todas as cerâmicas de revestimento apresentaram uma superfície ligeiramente rugosa. Essa característica não é considerada ruim, tendo em vista que pode ser um ponto positivo por exemplo para revestimentos antiderrapantes, dependendo da aplicação e da tendência do mercado.

5.3.2 Resistência ao ataque químico

Com relação à resistência das cerâmicas de revestimento ao ataque químico, a classificação foi feita conforme a norma NBR 13818 (ABNT, 1997). Após a execução do ensaio, foi realizada uma inspeção visual na superfície da amostra e nas arestas

submetidas ao ensaio procurando por alterações, e não foi observada qualquer variação.

Com a avaliação pelo método do lápis de dureza HB, foi possível remover as linhas do lápis com um pano umedecido tanto para o ataque básico (amônia) quanto para a solução ácida (ácido clorídrico). Desta forma, de acordo com a NBR 13818, a superfície vidrada deste trabalho pode ser classificada como A – Resistência química mais elevada.

.

6 CONCLUSÃO

As composições de resíduo de rochas ornamentais misturado à massa argilosa de cerâmica vermelha (AR40, AR50 e AR60) se comportam de maneira similar, mostrando que a adição de resíduo não compromete de maneira significativa os limites de Atterberg. Tal fato corrobora os dados reportados na literatura e a possibilidade de uso desses resíduos na indústria cerâmica.

A adição do resíduo também não proporcionou mudanças significativas na retração linear, densidade aparente e absorção de água após a sinterização das peças.

Os vidrados produzidos apresentaram bom espalhamento sobre a superfície das cerâmicas de base. A adição de resíduo na composição do vidrado apresenta um aumento estatisticamente significativo no ângulo de contato. A adição de resíduo na composição da base cerâmica não apresenta interferência estatisticamente significativa na molhabilidade do vidrado sobre a peça cerâmica.

A produção de cerâmica de revestimento utilizando resíduos de rochas ornamentais é possível, mitigando problemas ambientais, agregando valor a um subproduto industrial e talvez minimizando custos referentes à matéria prima, o que poderia contribuir com a sustentabilidade do setor. Devido algumas trincas, a aparência visual dos produtos e os perfis de molhabilidade, os resultados indicam que a cerâmica de base com 40% de resíduo, coberta com vidrados com 50%, é um produto com potencial de aplicação.

Sugere-se, para trabalhos futuros, estudos do coeficiente de expansão térmica do vidrado e da cerâmica de base, buscando solucionar o problema de curvatura durante a sinterização das amostras, bem como estudos relacionados à formação de bolhas durante a sinterização. Também são importantes os cálculos da viabilidade econômica da aplicação do resíduo de rochas ornamentais em cerâmica de revestimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L. L.; TONON, C. B.; NUNES, E. T.; BRAGA, A. C. A.; NEVES, M. A.; DAVID, J. A. O. Mutagenetic potential of fine waste from dimension stone industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.125, p. 116-120, 2016.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; A. BOSCHI, O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v.48, n.305, p.34-37, 2002.

ALGHUNAIM, A.; KIRDPONPATTARA, S.; NEWBY, B. Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. **Powders Technology**, v.287, p.201-215, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Disponível em: <<http://www.abiceram.org.br/>>. Acesso em: 07 de julho de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). **Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º bimestre de 2016. São Paulo, 2016.** Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/>>. Acesso em: 20 de abril de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6457:** Preparação de amostras de solo para ensaio normal de compactação e ensaio de caracterização – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 6459:** determinação do limite de liquidez de solos. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7180:** Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7181:** Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7250.** Identificação e descrição de amostras de solos obtidas em sondagem de simples reconhecimento dos solos. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **NBR 8947.** Determinação de absorção de água para telhas. Rio de Janeiro, 1985.

_____. **NBR 10004:** Resíduos sólidos- classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato de solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 13582**: Telhas cerâmicas tipo romana. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 13818**. Placas cerâmicas para revestimentos: especificações e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 15270-2**: Componentes cerâmicos. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR ISO 2395**: Peneiras de ensaio e ensaio de peneiramento. Rio de Janeiro, 1997.

ANFACER - Associação nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimentos. Guia de Assentamento de Revestimento Cerâmico. Disponível em:<<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 20 de abril de 2016.

ANFACER - Associação nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimentos. Guia de assentamento de revestimento cerâmico. 4. ed. São Paulo, Anfacer, 2002.

AVRAMOV, I.; RÜSSEL, C.; KEDING, R. Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 324, p. 319-327, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 2.ed. Campinas: Editora Unicamp; 2001.

BARRETO NETO, A. A; MELO, A. M. V. Desenvolvimento de projetos de produtos utilizando resíduos pétreos de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.4, p.393-398, 2013.

BIGHETI, C. M. M.; RIBEIRO, S; TAGUCHI, S.P.; STRECKER, K.; MACHADO, J. P. B.; SANTOS, C. Characterization of rare earth oxide-rich glass applied to the glass-infiltration of a ceramic system. **Ceramics International**, v.40, n.1, p.1619, 2014.

BOCH, Philippe; NIÈPCE, Jean-Claude. **Ceramic Materials – Process, Properties and Applications**. ISTE, London-UK, 2007.

BOIX, J.; AGUILELLA, M.; LIORENS, D.; CANTAVELLA, V.; MILIÁN, J. Estudo da distribuição da quantidade esmalte em sistemas de aplicação por campana. **Cerâmica Industrial**, v.18, p.12-18, 2013.

BRAGA, F. S.; BUZZI, D. C.; COUTO, M. C. L.; LANGE, L. C. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.15, n.3, p.237-244, 2010.

CACHOEIRO STONE FAIR. **O setor**. Cachoeiro de Itapemirim, 2014. Disponível em: < <http://www.cachoeirostonefair.com.br/site/2014/pt/setor>>. Acesso em: 15 de abril de 2016.

CAMPOS, A. R.; RIBEIRO, R. C. C.; CASTRO, F. N.; AZEVEDO, H. C. A.; **Tecnologia de rochas: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro, CETEM, 2014.

CALISTER JÚNIOR, W. D **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CARVALHO, R. A. **Estudo da molhabilidade de vidro composto de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica vermelha**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2017.

CAVINATO, M. L. **Rochas e minerais: guia prático**. São Paulo, Nobel 1998.

CHAGAS, C. F. M. **Minimização do efeito de arestas em blindagem cerâmica à base de alumina**. Tese de doutorado- Curso de doutorado em ciências dos materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

CHAVES, L. F. M. **Estudo da adição do resíduo proveniente da extração de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte**. Tese de doutorado- Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

COLETI, J. L.; GRILLO, F. F.; SILVA, F. L.; OLIVEIRA, J. R.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. O uso do resíduo de mármore e aluminato de cálcio em escórias sintéticas dessulfurantes de aço. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v.12, n.3, p.188-194, 2015.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. S. Planejamento fatorial: Uma ferramenta valiosa para definição de parâmetros experimentais na pesquisa. **Visão Acadêmica**, v.9, p.23-32, 2008.

DONDI, M.; RAIMONDO M.; ZANELLI C.. Resistência ao manchamento de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v.13, n.5, p.38-45, 2008.

EUSTATHOPOULOS, N.; SOBCZAK, N.; PASSERONE, A.; NOGI, K. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. **Journal Materials Science**, v.40, p.2271-2280, 2005.

FREITAS, J. J. G.; RAYMUNDO, V.; JESUS, H. C. Características químicas dos resíduos de serragem segregados de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Geociência**, São Paulo, v.42, p.615-624, 2012.

FONSECA, A. T. **Tecnologia do processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.

FONSECA, B. S.; GALHANO, C.; VILÃO, A. Utilization of Estremoz marbles sawing sludge in ceramic industry – Preliminary Approach. **Civil and Environmental Research**, v.3, p.68-74, 2013.

FU, W.; SONG, X. B.; ZHAO, Y. X.; CAO, J.; FENG, J. C.; JIN, C.; WANG, G. D. Effect of Ti content on the wetting behavior of Sn0.3Ag0.7Cu/AlN system. **Materials & Design**, v.115: p.1-7, 2017.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v.28, n.4, p.633-636, 2005.

LONG, J.; HYDER, M.N.; HUANG, R.Y.M; CHEN, P. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.118, p.173-190, 2005.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S. Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti–Cu alloys. **Ceramics International**, v. 34, p. 305–309, 2006.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V. G.; PANDOLFELLI, V. Artigo de revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v.54, p. 174-183, 2008.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANO, V.G.; BRITO, M.A.M.; PANDOLFELLI, V.C. Slag melting temperature and contact angle on high carbon containing refractory substrates. **Cerâmica**, v. 57, p. 140-149, 2011.

MACEDO, R.S. **Estudo das matérias-primas e tijolos furados produzidos no Estado da Paraíba**. Dissertação de mestrado - Universidade federal de Pernambuco, Pernambuco, 1997.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rochas granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. **Química nova**, São Paulo, v.31, n.6, p.1301-1304, 2008.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; FAUZE, J. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Electron Journal Chemistry**, v.5, n.4, p.249-256, 2013.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Tese de doutorado – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

MELCHIADES, F. G.; BARBOSA, A. R. D.; BOSCHI, A. O. Relação entre curvatura de revestimentos cerâmicos e características de camada de engobe. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.2, p.23-29, 2009.

MELCHIADES, F. G.; LEPRI NETO, C.; ALVES, H. J.; BOSCHI, A. O. Formulação de fritas cerâmicas com auxílio da técnica de planejamento estatístico de experimentos. **Cerâmica Industrial**, v.14, n.3, p.29-33, 2000.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S. d NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Matéria**, v.12, n.1, pp. 226 – 236, 2007.

MORENO, M. M. T.; BARTOLOMEU D.; LIMA, R. H. C. Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v.55, p.286-295, 2009.

NANDI, V. S. **Produção de fritas para engobe a partir de resíduos sólidos gerados em estação de tratamento de efluentes de fábrica de produtos cerâmicos**. Dissertação de mestrado- Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013

NEVES, M. A.; TAGUCHI, S. P.; SOUZA, P. B. Classification and use of fine wastes from dimension stone industry. **Anais: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**. Florianópolis, 2011.

OLIVEIRA, C. F. **Influência do teor de feldspato espodumênio e albita na sinterização de uma massa cerâmica triaxial.** Dissertação de mestrado- Programa de pós-graduação em engenharia mecânica, Universidade Federal de São João Del-Rei, Recife, 2012.

OLIVEIRA, G. A. R. **Rochas ornamentais no Espírito Santo e do Nordeste: avaliação da aplicabilidade através da caracterização tecnológica.** Dissertação de mestrado- Programa de pós-graduação em engenharia mineral, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

OLIVEIRA, T. **Caracterização de resíduos de rochas ornamentais para aplicação geotécnica.** Dissertação de mestrado - Programa de pós-graduação em geotecnia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química. Nova**, v.31, n.7, p.1641-1647, 2008.

PESSANHA JUNIOR, L.A. **Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, Campos dos Goytacazes, 2009.

PRADO, U. S. **Nova alternativa para reaproveitamento do resíduo perigoso gerado na produção de alumínio primário (SPL): obtenção de vidros opacos e fritas.** Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

REIS, A. S. **Estudo do aproveitamento do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais na fabricação de ladrilho hidráulico piso tátil.** Dissertação de mestrado- Programa de pós-graduação em engenharia civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VELENZUELA-DIAZ, F. R. Analysis of dimension stone waste addition clayey mass used in roof tile production. **Materials Research**, São Carlos, v.18, p.63-69, 2015.

RODRIGUES, G. F.; ALVES, J. O.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para produção de materiais vítreos. **Tecnologia em Metalurgia de Materiais Minerais**, São Paulo, v.8, n.3, p.203-207, 2011.

RODRIGUES, D. V.; XAVIER, C. G.; SABOYA, F.; MAIA, P. C. A.; ALEXANDRE, J. Durability of red ceramic samples with addition of ornamental rock waste free of steel particles. **Cerâmica**, São Paulo, v.58, p.286-293, 2012.

ROSSETI, M. V. M.; TAGUCHI, S. P.; CARVALHO, R. A.; BORGES Jr., L. A. Wettability study of red ceramic and glaze coming from dimension stone residue. **Anais: International Latin American Conference on Powder Technology**. Mangaratiba, 2015.

RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V., BALESTRA, R. M. The wettability of SiC ceramics by molten $E_2O_3(ss)/AlN$ ($E_2O_3(ss)$ =solid solution of rare earth oxides. **Ceramics international**, v. 33, p. 527-530, 2007.

RIEDEL, R.; IONESCU, E.; CHEN, W. Modern trends in advance ceramics. **Ceramics Science and Technology**. v.1, p. 25-27, 2008.

SANTOS, C. V. P.; SILVA, A.R; GUIMARÃES FILHO, M. A. S.; FAGURY NETO, E.; RABELO, A. A. Índice de plasticidade e análise racional de argilas de marabá (PA) para avaliação das zonas de extrusão. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.17, n.2, p.25-27, 2012.

SANTOS, J. C.; GOMES, T. M. **Estudo do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais para aplicação em cerâmica**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2014.

SANTOS, J. C.; GOMES, T. M.; TAGUCHI, S. P.; NEVES, M. A.; MACHADO, J. P. B.; BORGES Jr., L. A. Estudo do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais para aplicação em cerâmica. **Anais. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joinville, 2012.

SANTOS, N. R. G. **Caracterização mecânica, térmica, e acústica de um compósito que utiliza rejeitos de mármore, granito e EPS para a fabricação de blocos para a construção civil**. Tese de doutorado- Programa de pós-graduação em engenharia mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Natal, 2014.

SANTOS, M. M. A., DESTEFANI, A. Z.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduos de rochas ornamentais provenientes de diferentes processos de corte e beneficiamento. **Matéria**, Rio de Janeiro, v.18, n.4, p.1442, 2013.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras**. v.2. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite - A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n.2, p.329-344, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**, 6 ed. Nova Iorque: Prentice hall, 2005.

SHEN, P.; FUJII, H.; NOGI, K. Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres. **Acta Materialia**, v.54; p.1559-1569, 2006.

SHEN, P.; ZHANG, L.; WANG, Y. Wettability between molten slag and dolomitic refractory. **Ceramics International**, v.42, p.16040–16048, 2016.

SILVA, A. C. **Vidros e Vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais**. Tese de doutorado-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

SILVEIRA, L. L. L.; VIDAL, F. W. H.; SOUZA, J. C. Beneficiamento de rochas ornamentais. In: VIDAL, F. W. H., AZEVEDO, H. C. A., CASTRO, N. F. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento: Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

SIVRIKAYA, O.; KIYLDI, R. K.; KARACA, Z. Recycling waste from natural stone processing plants to stabilize clayey soil. **Environmental Earth Sciences**, v.71, n. 10, p.4397-4407, 2015.

SOFIATI, F. W.; SANTOS, J. C.; OLIVEIRA, G. S.; TAGUCHI, S. P.; BORGES Jr., L. A.; HASTENREITER, L. G. Study of the coating ceramic processing parameters using dimension stones wastes in the composition of the glaze. **Anais: International Latin American Conference on Powder Technology**, Mangaratiba, 2015

SORLI, S.; TENA, M. A.; MESTRE, A.; LUSAR, M.; MONÓS, G. . Efeito da fase principal devitrificada sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de vidrados cerâmicos. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v.10, n.1, p.6-13, 2005.

TAGUCHI, S. P.; CUNHA, J. A.; CUNHA, N. A.; SANTOS, F. A.; SILVA, A. C. Produção de vidro a partir de resíduo de rochas ornamentais. **Anais. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joinville, 2012.

TAGUCHI, S. P.; SANTOS, J. C.; GOMES, T. M.; CUNHA, N. A. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha

ornamental proveniente do tear de fio diamantado. **Cerâmica**, São Paulo, v.60, p.291-296, 2014.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R.; ALÉSSIO, P.; SANTOS, G. T. A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica**, v.52, p.215-220, 2006.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.23-30, 2009.

TUNCEL, D. Y.; KARA, M. K.; OZEL, E. Effect of the chemical composition on the pyroplastic deformation of sanitaryware porcelain body. **Materials Science and Engineering**, v.18, 2011.

ULIANA, J. G.; CALMOM, J. L.; VIEIRA, G. L.; TEIXEIRA, J. E. S. L.; NUNES, E. Heat treatment of processing sludge of ornamental rocks: application as pozzolan in cement matrices. **IBRACON Structures and Materials Jornal**, São Paulo, v.8, n.2, p. 100-123, 2015.

VITÓRIA STONE FAIR. **O setor**. Vitória, 2014. Disponível em: <<http://www.vitoriastonefair.com.br/site/2014/pt/home>>. Acesso em: 22 de abril de 2016.

VITÓRIA STONE FAIR. **O setor**. Vitória, 2016. Disponível em: <<http://www.vitoriastonefair.com.br/site/2016/pt/home>>. Acesso em: 22 de abril de 2016.

WANG, Z.; ELIMELECH, M.; LIN, S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability. **Environmental Science and Technology**, v.50, p.2132-2150, 2016.

WOLF, F.G. **Modelagem da interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo lattice-boltzmann**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

XU, Q.; GUO, L.; ZHANG, L.; LIU, H. Wettability of zirconium-coated alumina by molten aluminum. **Surface & Coatings Technology**, v.302, p.150-157, 2016;.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI A. O. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.9, p.24-28, 2004.

ZAUBERAS, R. T.; GOMES, P. L. S; DINIZ, C. A. R.; BOSCHI, A. O. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v.50, p.33-37, 2004.